

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08L 23/08, 23/16, 23/10, C08F 210/16, 4/60, 4/64, 4/68, C08J 9/04, 5/18	A1	(11) 国際公開番号 WO00/24822 (43) 国際公開日 2000年5月4日 (04.05.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05734 (22) 国際出願日 1999年10月18日 (18.10.99) (30) 優先権データ 特願平10/302993 1998年10月23日 (23.10.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP] 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 斎藤純治 (SAITO, Junji) [JP/JP] 岡田圭司 (OKADA, Keiji) [JP/JP] 森園賢一 (MORIZONO, Kenichi) [JP/JP] 三谷 誠 (MITANI, Makoto) [JP/JP] 藤田照典 (FUJITA, Terunori) [JP/JP] 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内 Yamaguchi, (JP) (74) 代理人 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro) 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6F 鈴木国際特許事務所 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 CN, ID, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT) 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: ETHYLENE COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, RESIN COMPOSITION CONTAINING THE COPOLYMER, AND USES OF THESE (54) 発明の名称 エチレン系共重合体およびその製造方法、この共重合体を含有する樹脂組成物ならびにこれらの用途 (57) Abstract An ethylene copolymer excellent in mechanical properties and moldability, which comprises 40 to 99 mol% ethylene units and 1 to 60 mol% C ₃₋₂₀ α-olefin units and in which the ratio (Mz/Mw) of the Z-average molecular weight (Mz) to the weight-average molecular weight (Mw) both determined by GPC is 10 to 30, that ratio (Mz/Mw) and the ratio (Mw/Mn) of the weight-average molecular weight (Mw) to the number-average molecular weight (Mn) both determined by GPC satisfy the relationship (Mz/Mw) > (Mw/Mn), the intrinsic viscosity is 0.5 to 4 dl/g, the ratio of the melt viscosity ($\eta_{0.01}^*$) as measured at 190 °C and a shear rate of 0.01 rad/sec to that (η_a^*) as measured at 190 °C and a shear rate of 8 rad/sec satisfy the relationship ($\eta_{0.01}^*/\eta_a^*$) 0.843x(η)+1.0, and the absolute value of the activation energy (Ea) with respect to melt viscoelasticity shift factor is 4x10 ⁴ J/mol.K or lower.		

(57)要約

本発明は、機械的特性および成形性に優れたエチレン系共重合体およびその製造方法、該共重合体を含有する樹脂組成物ならびにこれらの用途を提供しようとするものであって、エチレン系共重合体は、エチレン構成単位を40～99モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィン構成単位を1～60モル%含有し、GPCによるZ平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)の比(M_z/M_w)が、10～30で、かつ該(M_z/M_w)と、GPCによる重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)とが、(M_z/M_w) > (M_w/M_n)を満たし、極限粘度が0.5～4 dl/gであり、190℃で測定したせん断速度0.01 rad/secにおける熔融粘度($\eta'_{0.01}$)と、190℃で測定したせん断速度8 rad/secにおける熔融粘度(η'_8)の比が、($\eta'_{0.01}/\eta'_8$) \geq 0.843(η') + 1.0を満たし、熔融粘弾性のシフトファクターの活性化エネルギー(E_a)の絶対値が 4×10^4 J/mol·K以下である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LJ	セントジュサイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

エチレン系共重合体およびその製造方法、

この共重合体を含有する樹脂組成物ならびにこれらの用途

5

技術分野

本発明は、エチレン系共重合体およびその用途、ならびにエチレン系共重合体の製造方法に関する。また本発明は、上記エチレン系共重合体を含有する樹脂組成物およびその用途に関する。

10

背景技術

エチレン・ α -オレフィン共重合体などのエチレン系共重合体は、例えば中空容器、パイプ、フィルム、発泡成形体、ゴムなどの用途に使用されている。そしてエチレン系共重合体には、押出特性に優れ、しかもインフレーション成形を行ったときにバブル安定性に優れる、発泡成形を行ったときに高発泡倍率化が可能であるなどの成形性（流動性）に優れることが求められている。また、エチレン系共重合体は、これを樹脂改質剤に用いた場合に、成形体の破断強度または耐衝撃性に優れるなどの機械的特性を改善する効果に優れることが求められる。

20

このため成形性に優れ、機械的特性に優れた成形体を得られるようなエチレン系共重合体を得るためにこれまでいくつかの提案がなされている。

例えば、高分子量のエチレン系共重合体と、高圧法で重合した低

密度ポリエチレンとをブレンドする方法では、成形性は改善されるが、成形品が硬くなったり、濁りが生じたりして風合いが悪くなるという問題点がある。

また、エチレン系共重合体に電子線を照射したり、有機過酸化物
5 などを配合することによりエチレン系共重合体を部分的に架橋させて長鎖分岐を形成させる方法では、成形性は改善されるが、ゲルを生じさせたりするという問題点がある。

さらに、エチレン系共重合体の分子量分布を広げる方法では、フィルム成形性などの成形性は改善されるが、低分子量成分を多く含有することとなり、機械的特性が低下したり成形品の表面にベタが生じる問題点がある。そこで分子量分布が狭く、低分子量のエチレン・ α -オレフィン共重合体と、高分子量のエチレン・ α -オレフィン共重合体をブレンドすることが試みられた。しかし高分子量でしかも α -オレフィン含量の多いエチレン・ α -オレフィン共重合体、
10 特に耐衝撃性に優れ、 α -オレフィン含量が多く、高分子量でゴムの特性を有するエチレン系共重合体は、従来公知の触媒、例えばバナジウム触媒、メタロセン触媒、チーグラマー・ナッタ触媒を用いた方法では得られなかった。このため、分子量分布が広く、成形性に優れ、しかも α -オレフィン含量が多く、耐衝撃性に優れたエチレン・
15 α -オレフィン共重合体およびその製造方法の出現が望まれていた。
20

本発明は、このような状況のもとなされたものであって、押出特性に優れ、インフレーション成形を行ったときにバブル安定性に優れる、かつ発泡成形を行ったときに高発泡倍率化が可能であるなどの成形性に優れ、しかも破断強度および耐衝撃性に優れるなどの機

械的特性に優れた成形体が得られるようなエチレン系共重合体およびその用途、ならびに該エチレン系共重合体の製造方法を提供することを目的としている。また、本発明は、上記エチレン系共重合体を含む樹脂組成物およびその用途を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係るエチレン系共重合体 (a) は、エチレンと、炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンとから得られ、下記 (i) ないし (v) の要件を満たすことを特徴としている；

- (i) エチレンから導かれる繰返し単位 (以下「エチレン単位」ということがある。) を 40 ~ 99 モル%、炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる繰返し単位 (以下「 $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位」ということがある。) を 1 ~ 60 モル% の割合で含有すること、
- (ii) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した Z 平均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) との比 (M_z/M_w) が 10 ~ 30 の範囲にあり、かつ該 (M_z/M_w) と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) とが下記関係を満たすこと、
- (iii) 135℃ デカリン中で測定した極限粘度が 0.5 ~ 4 dl/g の範囲にあること、
- (iv) 190℃ で測定したせん断速度 0.01 rad/sec における溶解粘度 ($\eta'_{0.01}$) と、190℃ で測定したせん断速度 8 rad/sec に

における熔融粘度 (η^*_g) の比 ($\eta^*_{0.01} / \eta^*_g$) と、極限粘度 (η) とが次式①の関係を満たすこと、

$$(\eta^*_{0.01} / \eta^*_g) \geq 0.843 \times (\eta) + 1.0 \quad \cdots \textcircled{1}$$

(v) 熔融粘弾性のシフトファクターの活性化エネルギー (E_a) の絶対値が $4 \times 10^4 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}$ 以下であること。

本発明に係るエチレン系共重合体 (a) は、例えば

エチレンから導かれる繰返し単位を 40～99 モル%、炭素原子数が 3～20 の α -オレフィンから導かれる繰返し単位を 1～60 モル%の割合で含有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した M_w / M_n の値が 1.8～3.0 の範囲にあり、極限粘度が $1.0 \text{ dl} / \text{g}$ 以上であるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) と、

エチレンから導かれる繰返し単位を 40～99 モル%、炭素原子数が 3～20 の α -オレフィンから導かれる繰返し単位を 1～60 モル%の割合で含有し、GPC により測定した M_w / M_n の値が 1.5～3.0 の範囲にあり、極限粘度が $0.3 \sim 3 \text{ dl} / \text{g}$ の範囲にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) とからなり、

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) の重量比 $\{(b) / (c)\}$ が $0.1 / 99.9 \sim 3.0 / 7.0$ の範囲にあるものである。

上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) は、例えば

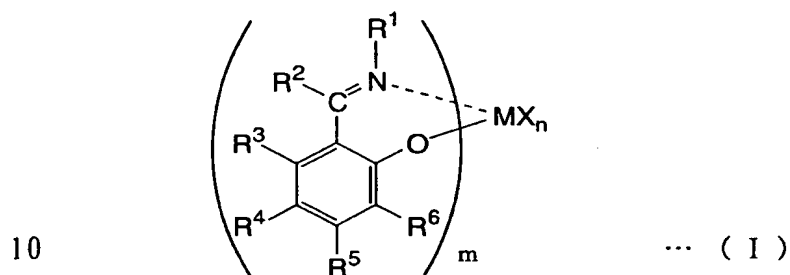
(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属イミン化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属イミン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物

よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と
 からなる遷移金属イミン触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数
 5 が 3 ~ 20 の α -オレフィンとを共重合させて得られる。



(式中、Mは、周期表第 3 ~ 11 族の遷移金属原子を示し、

mは、1 ~ 6 の整数を示し、

$R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハ
 15 ロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒
 素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有
 基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの
 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2
 以上の場合には、いずれか一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^6$ のうち
 20 の 1 個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^6$ のうちの 1 個の基と
 が連結されていてもよく、各配位子間で R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同
 士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は互いに同一でも異なっても
 よく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

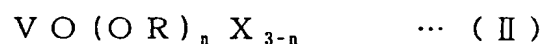
Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオ
ウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン
含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、
ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、
5 Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また
Xで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

本発明に係るエチレン系共重合体(a)は、例えば樹脂改質剤、
発泡成形体、フィルム成形体などに用いることができる。

本発明に係るエチレン系共重合体は、例えば上記のような遷移金
10 属イミン触媒(1)と、従来公知の下記のようなバナジウム触媒(2)
またはメタロセン触媒(3)との存在下に、エチレンと炭素原子数
が3~20の α -オレフィンとを共重合することにより製造すること
ができる。

(1) (A) 上記一般式(I)で表される遷移金属イミン化合物と、
15 (B) (B-1)有機金属化合物、
(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および
(B-3)遷移金属イミン化合物(A)と反応してイオン対
を形成する化合物
よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と
20 からなる遷移金属イミン触媒

(2) (C) 下記一般式(II)



(式中、Rは脂肪族炭化水素残基を示し、Xはハロゲン
を示し、 $0 \leq n \leq 3$ である。)で表されるバナジウム化

合物と、

(D) 有機アルミニウム化合物と

からなるバナジウム触媒

(3) (E) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期

5 表第4族のメタロセン化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) メタロセン化合物(E)と反応してイオン対を形成する化合物

10 よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなるメタロセン触媒。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、上記エチレン系共重合体(a)と、ポリプロピレン(d)とからなり、上記エチレン系共重合体(a)と、上記ポリプロピレン(d)との重量比((d)

15 / (a))が60/40~99/1の範囲にある。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、例えば発泡成形体、フィルム成形体などに用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明に係るエチレン系共重合体(a)は、エチレンと、炭素原子数が3~20の α -オレフィンとから得られる共重合体である。

炭素原子数が3~20の α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、

1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの中では、炭素原子数が4～10、特に4～8の α -オレフィンが好ましい。 α -オレフィンが炭素原子数4～10の α -オレフィンであると、エチレン系共重合体(a)は、特に耐衝撃性に優れる。

また炭素原子数が3～20の α -オレフィンが、炭素原子数が4～10、特に4～8の α -オレフィンである場合、このようなエチレン系共重合体(a)を、ポリプロピレンなどの合成樹脂の改質剤として用いたときに、低温での耐衝撃性の向上効果に優れ、特に低温特性(BTc)の改善効果に優れる。

本発明のエチレン系共重合体(a)は、エチレン単位の含量が、通常40～99モル%であり、好ましくは60～95モル%、より好ましくは70～93モル%、特に好ましくは75～90モル%であり、 $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位の含量が、通常1～60モル%であり、好ましくは5～40モル%、より好ましくは7～30モル%、特に好ましくは10～25モル%である。より具体的には、 $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位がプロピレンから導かれる繰返し単位(以下「プロピレン単位」という。)である場合には、プロピレン単位の含量が、15～30モル%、特に20～25モル%であることが好ましく、 $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位が炭素原子数が4～20の α -オレフィンから導かれる繰返し単位(以下「 $C_{4\sim 20}$ α -オレフィン単位」という。)である場合には、 $C_{4\sim 20}$ α -オレフィン単位の含量が、5～25モル%、特に10～20モル%であることが好ましい。

エチレン系共重合体(a)のエチレン単位および $C_{3\sim 20}$ α -オレフ

イン単位の含量は、 ^{13}C -NMRで求めることができる。 ^{13}C -NMRは、サンプル管中で、エチレン系共重合体（a）をロック溶媒として少量の重水素化ベンゼンを含むオルトジクロルベンゼンに完全に溶解させた後、120℃においてプロトン完全デカップリング法により測定される。ケミカルシフトは、テトラメチルシランを基準として重水素化ベンゼンの炭素ピークを128.0 ppmとし、他の炭素ピークはこれを基準とする。

本発明のエチレン系共重合体（a）は、GPCにより測定したZ平均分子量（ M_z ）と重量平均分子量（ M_w ）との比（ M_z/M_w ）が10 10～30、好ましくは12～30、さらに好ましくは15～30であり、かつ、該（ M_z/M_w ）と、GPCにより測定した重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_z/M_w ）とが

$$(M_z/M_w) > (M_w/M_n)$$

を満たしている。

15 なおエチレン系共重合体（a）の分子量分布（ M_w/M_n ）は、通常2～5、好ましくは2.5～4.5である。

（ M_z/M_w ）と（ M_w/M_n ）とが上記関係を満たすことは、エチレン系共重合体（a）が高分子量側に裾を引いたいわゆるハイテイル型の分子量分布を持つことを示しており、ハイテイル型の分子量分布を持つエチレン系共重合体（a）は、破断強度、破断伸びなどに優れ、フィルム成形性、発泡特性などの加工性に優れる。

20 なお従来のバナジウム触媒、メタロセン触媒、チーグラマー・ナッタ触媒を用いて、エチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンを従来の方法で共重合した場合には、（ M_z/M_w ）>（ M_w/M_n ）

の関係を満たす重合体は得られない。

このようなエチレン系共重合体（a）を、その他のポリオレフィン、特にポリプロピレンなどの樹脂の改質剤として用いると、硬度および衝撃強度のバランスに優れた樹脂組成物を得ることができる。

5 本発明のエチレン系共重合体（a）の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.5～4 dl/g、好ましくは1～3.5 dl/g、さらに好ましくは1.5～3 dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲にあると破断強度などの機械的特性に優れ、押出特性などの成形性に優れる傾向がある。

10 また、本発明のエチレン系共重合体（a）は、190℃で測定したせん断速度0.01 rad/secにおける熔融粘度 $(\eta_{0.01}^*)$ と、せん断速度8 rad/secにおける熔融粘度 (η_8^*) の比 $(\eta_{0.01}^*/\eta_8^*)$ と、極限粘度 $[\eta]$ が次式①の関係を満たし、

$$(\eta_{0.01}^*/\eta_8^*) \geq 0.843 \times [\eta] + 1.0 \quad \cdots \text{①}$$

15 好ましくは、次式②の関係を満たす。

$$(\eta_{0.01}^*/\eta_8^*) \geq 0.843 \times [\eta] + 2.0 \quad \cdots \text{②}$$

20 $(\eta_{0.01}^*/\eta_8^*)$ は、低せん断速度領域における粘度の大きさを示す尺度であり、上記の関係式を満たすエチレン系共重合体（a）は、インフレーションフィルム成形時にバブル安定性などに優れ、発泡成形時に高発泡倍率化が達成できる。また、エチレン系用重合体が上記関係式①を満たすことは、緩和時間が長い成分が含まれていることを示す。このため本発明のエチレン系共重合体（a）は、衝撃吸収能に優れ、合成樹脂の改質剤として有用であり、特にゴムに改質剤として配合したときに耐衝撃性の改質効果に優れる。

また、エチレン系共重合体（a）は、熔融粘弾性のシフトファクターの活性化エネルギー（ E_a ）絶対値が、 $4 \times 10^4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 以下、好ましくは $3.7 \times 10^4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 以下、さらに好ましくは $3.5 \times 10^4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 以下である。熔融粘弾性のシフトファクターの活性化エネルギー（ E_a ）の絶対値は、長鎖分岐（LCB）の量を示す尺度であり、この絶対値が小さいほど長鎖分岐も少ない。本発明のエチレン系共重合体（a）は、実質的に長鎖分岐を有さない。

本発明のエチレン系共重合体（a）は、長鎖分岐が少ないため破断強度等の物性に優れる。

エチレン系共重合体（a）の示差走査型熱量計により測定した融点（ T_m ）は、特に制限はないが好ましくは 100°C 以下である。

融点は、ASTM D 3418に基づいて測定される。

本発明に係るエチレン系共重合体（a）は、押出特性に優れ、インフレーション成形を行ったときにバブル安定性に優れ、かつ発泡成形を行ったときに高発泡倍率化が可能であるなどの成形性に優れている。またエチレン系共重合体（a）を用いると、破断強度に優れ、耐衝撃性に優れるなどの機械的特性に優れた成形体を得られる。さらにエチレン系共重合体（a）を、樹脂改質材として、例えばポリプロピレンなどの合成樹脂にブレンドすると、耐衝撃性を向上させることができ、かつ硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた樹脂組成物が得られる。

本発明に係るエチレン系共重合体（a）は、従来公知のエチレン系共重合体と比較してポリプロピレンの改質効果に優れている。こ

のことは例えば以下のようにして確認することができる。

従来公知のエチレン系共重合体を用い、エチレン系共重合体とポリプロピレンからなるポリプロピレン組成物を調製する。このポリプロピレン重合体組成物についてアイゾット衝撃強度（−30℃で
5 測定）を測定する。種々のメルトフローレート（MFR）を有する従来公知のエチレン系共重合体についてこれと同様にしてポリプロピレン組成物を調製、得られた組成物についてアイゾット衝撃強度を測定し、従来のエチレン系共重合体のMFRと、これを用いたポリプロピレン組成物のアイゾット衝撃強度との関係を求める。

10 本発明に係るエチレン系共重合体（a）を用い上記と同様にしてポリプロピレン組成物を調製し、得られた組成物のアイゾット衝撃強度を測定し、同じMFRでのアイゾット衝撃強度を比較することにより、本発明のエチレン系共重合体（a）と、従来公知のエチレン系共重合体との改質効果を比較する。なお、衝撃強度は低温脆化
15 温度（BTc）で比較してもよい。

また、従来公知のエチレン系共重合体と、これとほぼ同じMFRの本発明のエチレン系共重合体（a）とを用いてポリプロピレンを改質した場合の、R硬度と衝撃強度との関係を調べることにより、衝撃強度と硬度とのバランスを比べることができる。

20 上記の場合において、アイゾット衝撃強度は、ASTM D 256に準拠して測定し、R硬度は、ASTM D 785に準拠して測定し、MFRは、ASTM D 1238に準拠して測定し、BTcはASTM D 746に準拠して測定する。

このような本発明に係るエチレン系共重合体（a）は、例えば下

記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) と、下記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) とからなる。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) は、エチレンと、炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンとから得られる共重合体である。

- 5 炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、炭素原子数が 4 ~ 10、特に 4 ~ 8 の α -オレフィンが好ましい。

- エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) は、エチレン単位の含量が、通常 40 ~ 99 モル% であり、好ましくは 60 ~ 95 モル%、
10 より好ましくは 70 ~ 93 モル%、特に好ましくは 75 ~ 90 モル% であり、 $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位の含量が 1 ~ 60 モル%、好ましくは 5 ~ 40 モル%、より好ましくは 7 ~ 30 モル%、特に好ましくは 10 ~ 25 モル% である。具体的には、 $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位がプロピレン単位である場合には、プロピレン単位の含量が、
15 5 ~ 30 モル%、特に 20 ~ 25 モル% であることが好ましく、 $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位が $C_{4\sim 20}$ α -オレフィン単位である場合には、 $C_{4\sim 20}$ α -オレフィン単位の含量が、5 ~ 25 モル%、特に 10 ~ 20 モル% であることが好ましい。

- エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) は、GPC により測定した (M_w/M_n) が 1.8 ~ 3.0、好ましくは 1.8 ~ 2.8、さらに好ましくは 1.8 ~ 2.7 の範囲にあり、極限粘度 $[\eta]$ が 10 dl / g 以上、好ましくは 10 ~ 30 dl / g、特に好ましくは 12 ~ 25 dl / g の範囲にあることが好ましい。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) は、エチレンと、炭素原

子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンとから得られる共重合体である。

炭素原子数が 3 ~ 20 の α -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられ、炭素原子数が 4 ~ 10、特に 4 ~ 8 の α -オレフィンが好ましい。

- 5 エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) は、エチレン単位の含量が、通常 40 ~ 99 モル%であり、好ましくは 60 ~ 95 モル%、より好ましくは 70 ~ 93 モル%、特に好ましくは 75 ~ 90 モル%であり、 $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位の含量が 1 ~ 60 モル%、好ましくは 5 ~ 40 モル%、より好ましくは 7 ~ 30 モル%、特に好ましくは 10 ~ 25 モル%である。具体的には、 $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位がプロピレン単位である場合には、プロピレン単位の含量が、15 ~ 30 モル%、特に 20 ~ 25 モル%であることが好ましく、 $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位が $C_{4\sim 20}$ α -オレフィン単位である場合には、 $C_{4\sim 20}$ α -オレフィン単位の含量が、5 ~ 25 モル%、特に 10 ~ 20
- 10 5 ~ 25 モル%であることが好ましい。
- 15 0 モル%であることが好ましい。

- エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) は、GPC により測定した (M_w/M_n) が 1.5 ~ 3.0、好ましくは 1.5 ~ 2.8、さらに好ましくは 1.5 ~ 2.7 の範囲にあり、極限粘度 $[\eta]$ が 0.3 ~ 3 dl/g、好ましくは 0.5 ~ 2.7 dl/g、特に好ましくは 0.5 ~ 2.5 dl/g の範囲にあることが望ましい。
- 20 5 ~ 2.5 dl/g の範囲にあることが望ましい。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) とエチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) の重量比 { (b) / (c) } は、0.1 / 99.9 ~ 30 / 70、好ましくは 0.5 / 99.5 ~ 20 / 80、さらに好ましくは 1 / 99 ~ 15 / 85 の範囲である。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) とエチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) の重量比が上記範囲にあると、エチレン系共重合体 (a) は、破断強度などの機械的特性に優れ、押出特性などの成形性に優れる。

- 5 またエチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) 中の $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位の含量は、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) 中の $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位の含量と同量かまたはそれより多いことが好ましい。エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) 中の $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位の含量が、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c)
- 10 中の $C_{3\sim 20}$ α -オレフィン単位の含量と同量かまたはそれより多いと、エチレン系共重合体 (a) は、耐衝撃性に優れ、エチレン系共重合体 (a) を合成樹脂の改質剤として使用すると耐衝撃性の改質効果に優れる。

- 15 上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) と、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) とからなるエチレン系共重合体 (a) を製造する方法としては、製造工程におけるインラインブレンドや後ブレンドなどが挙げられる。

- 20 エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) と、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) とをブレンドする方法としてより具体的には、例えば

(1) エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b)、エチレン・ α -オレフィン重合体 (c)、および所望により添加される他の成分を、押出機、ニーダーなどを用いて機械的にブレンドする方法

(2) エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b)、エチレン・ α -オ

レフィン重合体 (c)、および所望により添加される他の成分を適当な良溶媒 (例えば; ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素溶媒) に溶解し、次いで溶媒を除去する方法

- 5 (3) エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b)、エチレン・ α -オレフィン重合体 (c)、および所望により添加される他の成分を適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次いで溶媒を除去する方法

(4) 上記 (1) ~ (3) の方法を組み合わせて行う方法

- 10 などが挙げられる。

上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) は、例えば

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属イミン化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

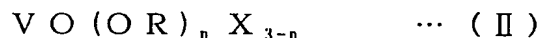
(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

- 15 (B-3) 遷移金属イミン化合物 (a) と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも 1 種の化合物

とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数 3 ~ 20 の α -オレフィンを共重合することによって得ることがで
20 きる。

また上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) は、例えば、(C) 下記一般式 (II)



(式中、R は脂肪族炭化水素残基を示し、X はハロゲンを示し、

0 ≤ n ≤ 3 である。) で表されるバナジウム化合物と、

(D) 有機アルミニウム化合物と

からなるバナジウム触媒、または

5 (E) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第 4 族のメタロセン化合物と、

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) メタロセン化合物 (E) と反応してイオン対を形成する化合物

10 よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と

からなるメタロセン触媒

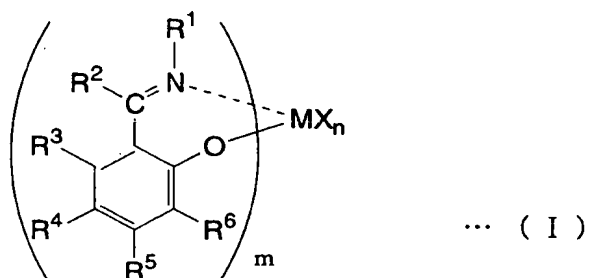
の存在下に、エチレンと炭素原子数が 3 ~ 20 の α-オレフィンとを共重合させることによって製造することができる。また、エチレン・α-オレフィン共重合体 (c) は、従来公知のチーグラー・ナッタ触媒を用いて製造することもできる。

以下、上記エチレン・α-オレフィン共重合体 (b) の製造に用いられる遷移金属イミン触媒を形成する各触媒成分、上記エチレン・α-オレフィン共重合体 (c) の製造に用いられるバナジウム系化合物およびメタロセン化合物を形成する各成分について詳細に説明する。

20

(A) 遷移金属イミン化合物

エチレン・α-オレフィン共重合体 (b) の製造に用いられる遷移金属イミン化合物は、下記一般式 (I) で表される。



(式中の N …… M は、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

一般式 (I) 中、M は周期表第 3 ～ 11 族の遷移金属原子 (3 族にはランタノイドも含まれる) を示し、好ましくは 3 ～ 9 族 (3 族にはランタノイドも含まれる) の遷移金属原子であり、より好ましくは 3 ～ 5 族および 9 族の遷移金属原子であり、特に好ましくは 4 族または 5 族の遷移金属原子である。具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウムなどであり、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

m は、1 ～ 6、好ましくは 1 ～ 4 の整数を示す。

R¹ ～ R⁶ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有

基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

- 5 炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の
- 10 直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、
- 15 インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、*iso*-プロピルフェニル、*tert*-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-*tert*-ブチル
- 20 フェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、このような基としては、例えば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、このような基としては、例えば、ベンジル、クミルなどのアール基置換アルキル基などが挙げられる。

- さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコ
キシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カル
ボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カル
ボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド
基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ
基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、
ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有
基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ
素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、ア
ルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、
チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエス
テル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキ
シル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル
基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホ
リル基、ホスファート基などのリン含有基；ケイ素含有基、ゲルマニ
ウム含有基またはスズ含有基を有していてもよい。
- 炭化水素基としては、これらのうち、特に、メチル、エチル、*n*-
プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-
ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数 1 ~ 30、
好ましくは 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、
ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アン

トリルなどの炭素原子数 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 20 のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数が 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数が 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素原子数が 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 20 のアリール基、炭素原子数が 6 ~ 30、好ましくは 6 ~ 20 のアリーロキシ基などの置換基が 1 ~ 5 個置換した置換アリール基などが好ましい。

ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物の残基、フラン、ピランなどの含酸素化合物の残基、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数が 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のアルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

15 $R^1 \sim R^6$ として示される酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記炭化水素基が含んでいてもよい基として例示したものと同様のものが挙げられる。

ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基などが挙げられ、炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-tert-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリ

ル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましく、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭

5 化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムまたはスズに置換したものが挙げられる。

次に上記で説明した $R^1 \sim R^6$ の例について、より具体的に説明する。

10

酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが好ましく例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが好ましく例示され、アシル基としては、ホルミル基、アセチル

15 基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが好ましく例示され、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

20 窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが、アミノ基としては、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが好ましく例示され、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが好ましく例示され、イミノ基としては、メチルイミノ、エチ

ルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが好ましく例示される。

イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオなどが好ましく例示され、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオなどが好ましく例示され、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが好ましく例示され、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが好ましく例示され、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、N-メチルスルホンアミド、N-メチル-p-トルエンスルホンアミドなどが好ましく例示される。

なお、 R^6 は水素以外の置換基であることが好ましい。すなわち、 R^6 はハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であることが好ましい。 R^6 は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、アミノ基、イミド基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基であることがさらに好ましく、特にハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基であることが好ましい。

R^6 として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、n-ブ

- ロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基、炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアリール基、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアリーロキシ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。
- 15 R^6 として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルフェニル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。
- 20

本発明では、 R^6 としては特に、イソプロピル、イソブチル、*sec*

-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の分岐状アルキル基、これらの分岐状アルキル基の水素原子を炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基で置換した基（クミル基など）；またはアダマンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましい。また、 R^6 としては特に、フェニル、ナフチル、フルオレニル、アントリル、フェナントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；炭化水素置換シリル基から選ばれる基であることも好ましい。

$R^1 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

また、 m が2以上の場合には、いずれか一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^6$ のうちの1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^6$ の1個の基が連結されていてもよい。さらに、 m が2以上の場合には、各配位子間で R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

n は、 M の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、

ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。なお、 n が2以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

- 5 炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；
- 10 ロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリアルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリアル基などが挙げられる。
- 15 また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

- ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと
- 20 同様のものが挙げられる。

酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコシキ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；

フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。

イオウ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタン
5 メタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、
10 ベンジルスルフィネート、*p*-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。

窒素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ
20 基などが挙げられる。

ホウ素含有基として具体的には、 BR_4 （ R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチ

ルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

スズ含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

ハロゲン含有基として具体的には、 PF_6 、 BF_4 などのフッ素含有基、 ClO_4 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 IO_4 などのヨウ素含有基が挙げられる。

アルミニウム含有基として具体的には、 AlR_4 （ R は水素、アル

キル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。)が挙げられる。

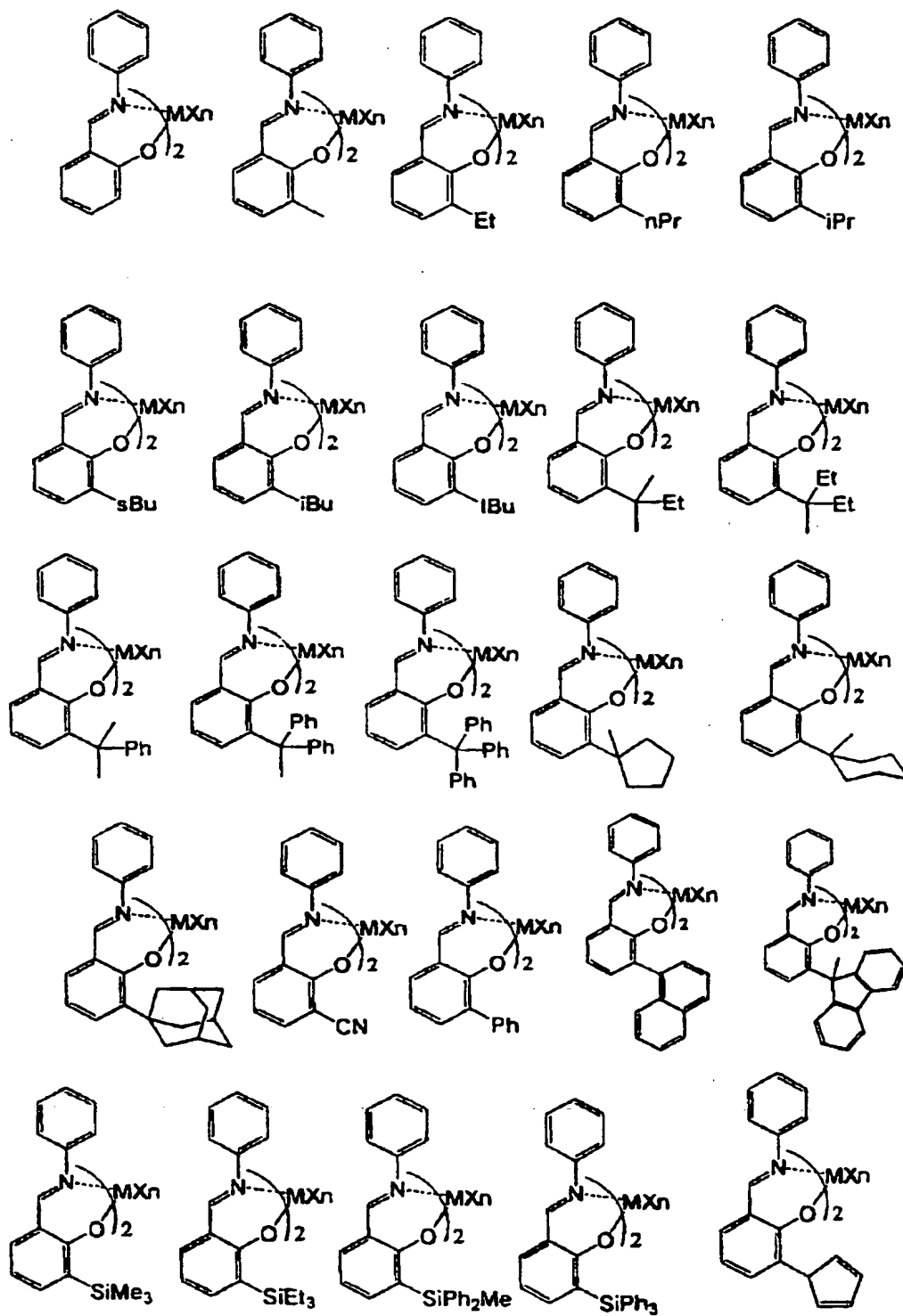
なお、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なっているとしてもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

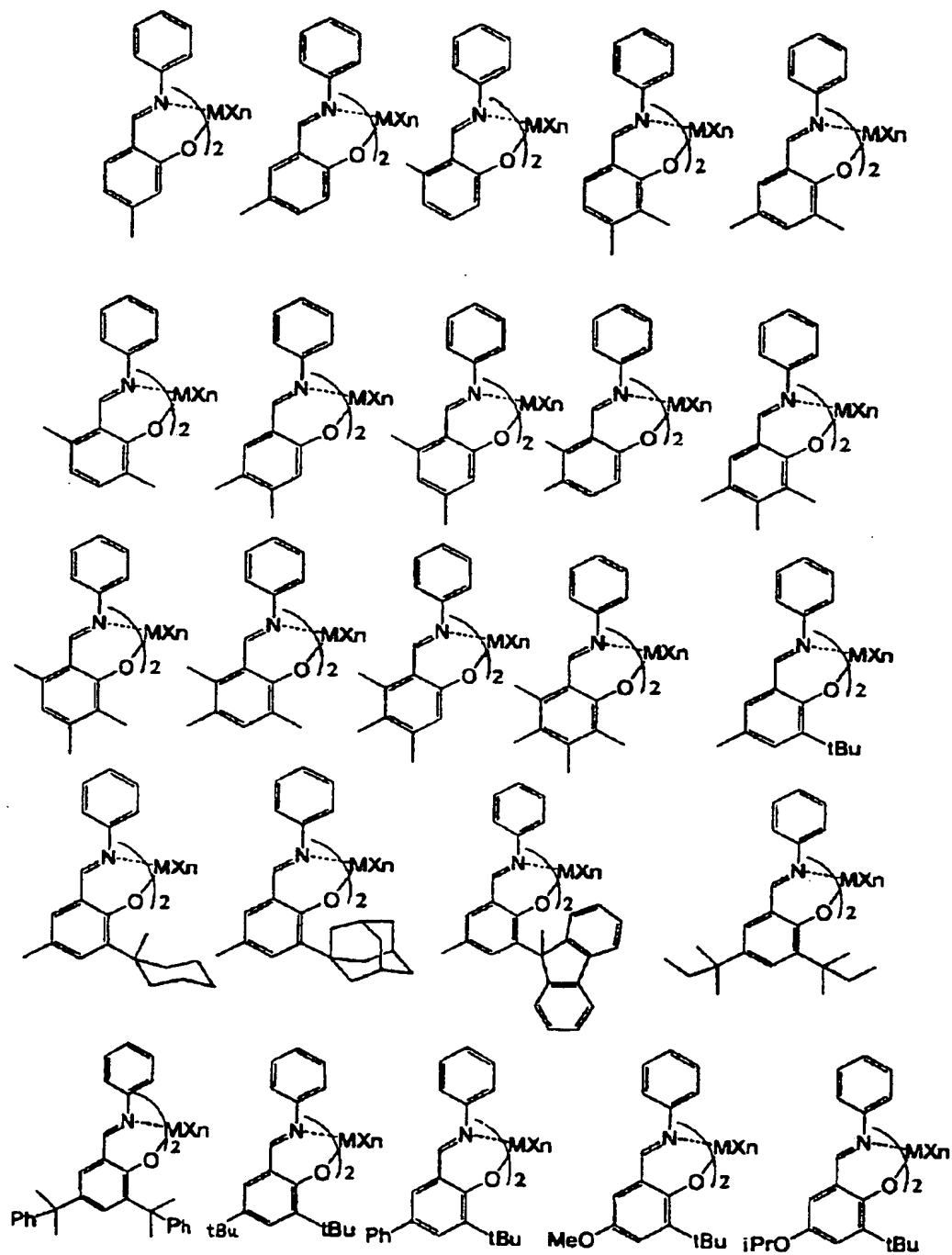
以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

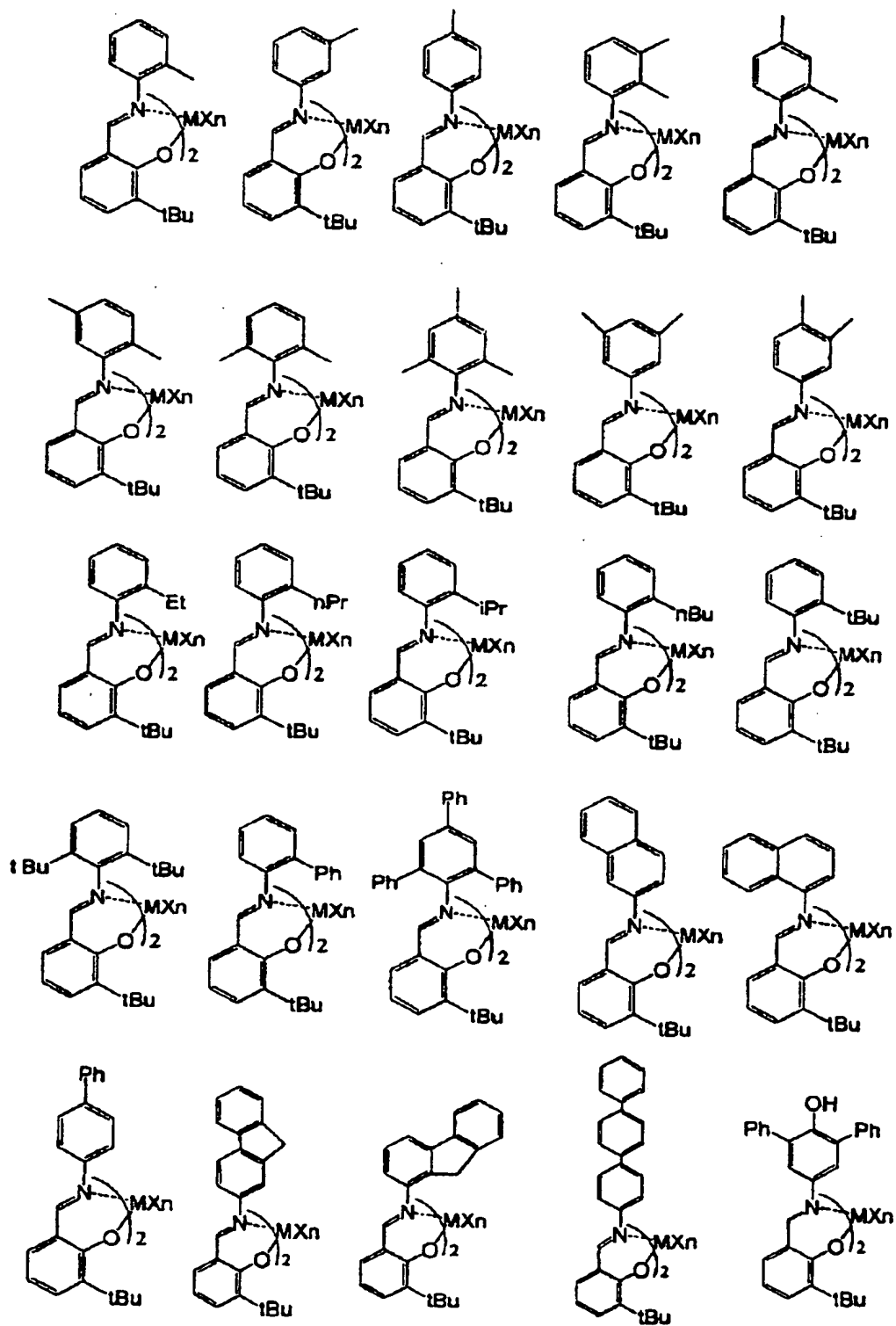
なお、下記具体例において M は遷移金属元素であり、個々には、 $Sc(III)$ 、 $Ti(III)$ 、 $Ti(IV)$ 、 $Zr(III)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Hf(IV)$ 、 $V(IV)$ 、 $Nb(V)$ 、 $Ta(V)$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)$ 、 $Rh(II)$ 、 $Rh(III)$ 、 $Rh(IV)$ を示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは $Ti(IV)$ 、 $Zr(IV)$ 、 $Hf(IV)$ が好ましく、特に $Ti(IV)$ が好ましい。

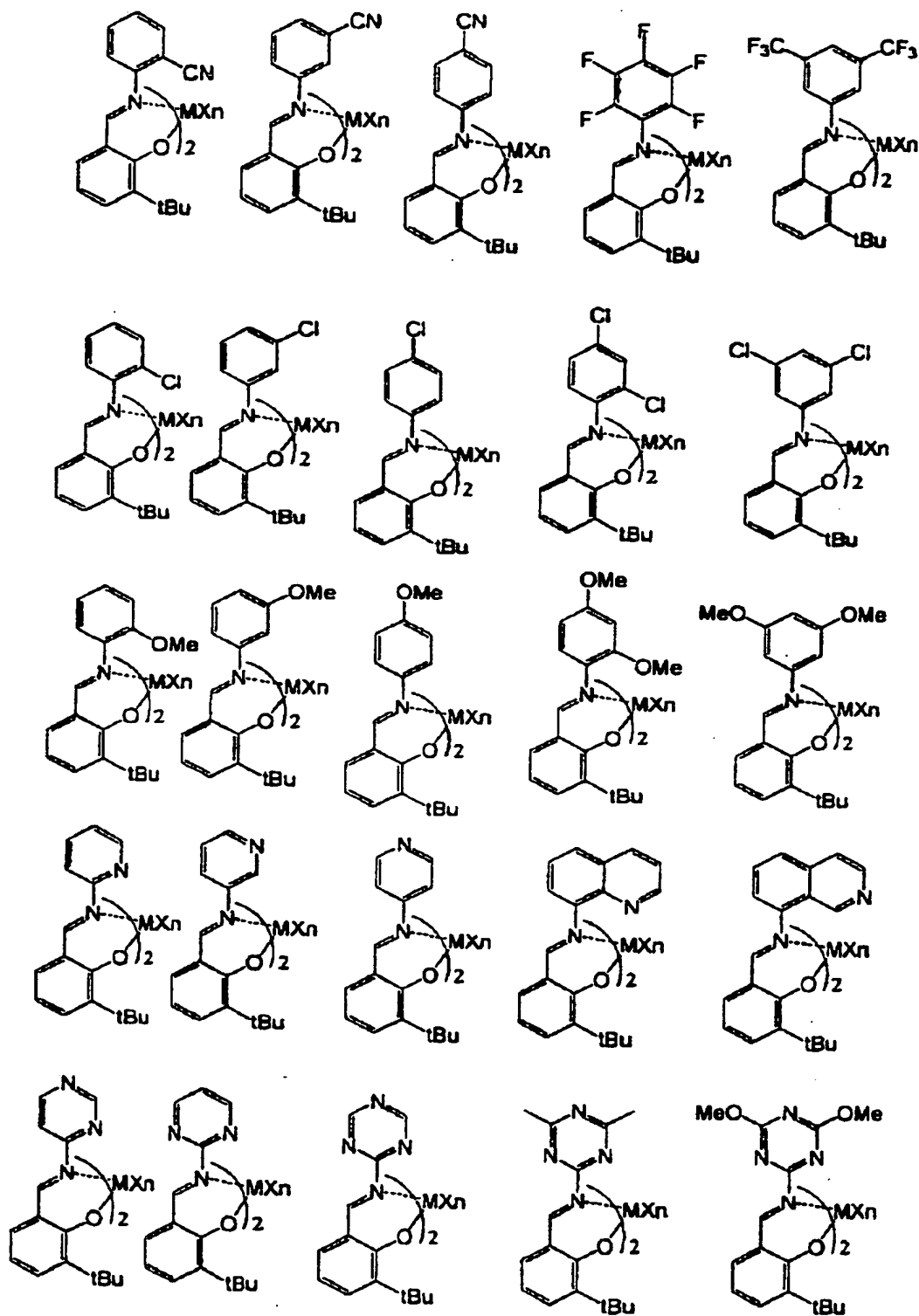
X は、例えば Cl 、 Br などのハロゲン、メチルなどのアルキル基を示す。また、 X が複数ある場合は、これらは互いに同一でも異なっているとしてもよい。

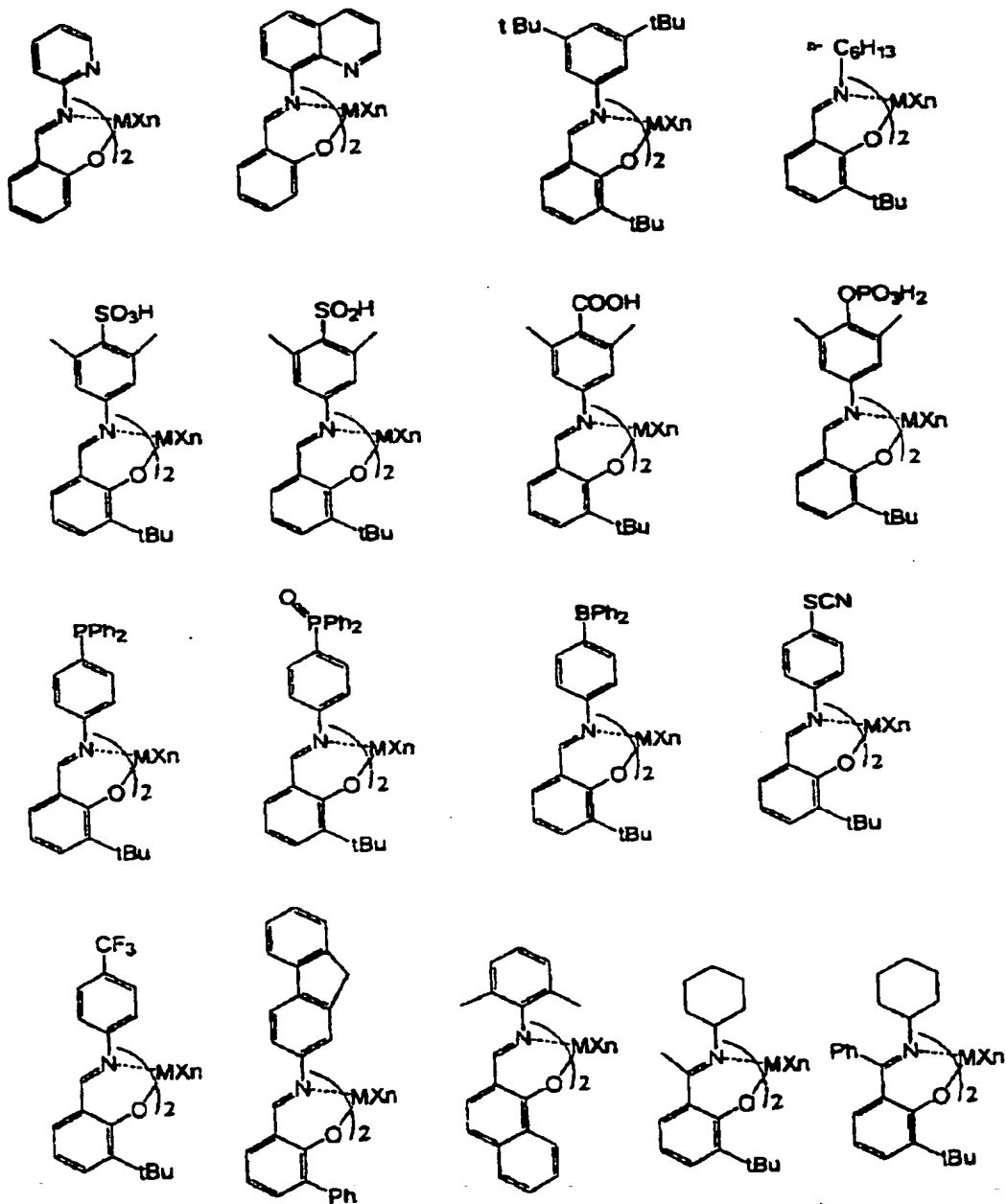
n は金属 M の価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属では $n=0$ 、3価金属では $n=1$ 、4価金属では $n=2$ 、5価金属では $n=3$ になる。例えば金属が $Ti(IV)$ の場合は $n=2$ であり、 $Zr(IV)$ の場合は $n=2$ であり、 $Hf(IV)$ の場合は $n=2$ である。

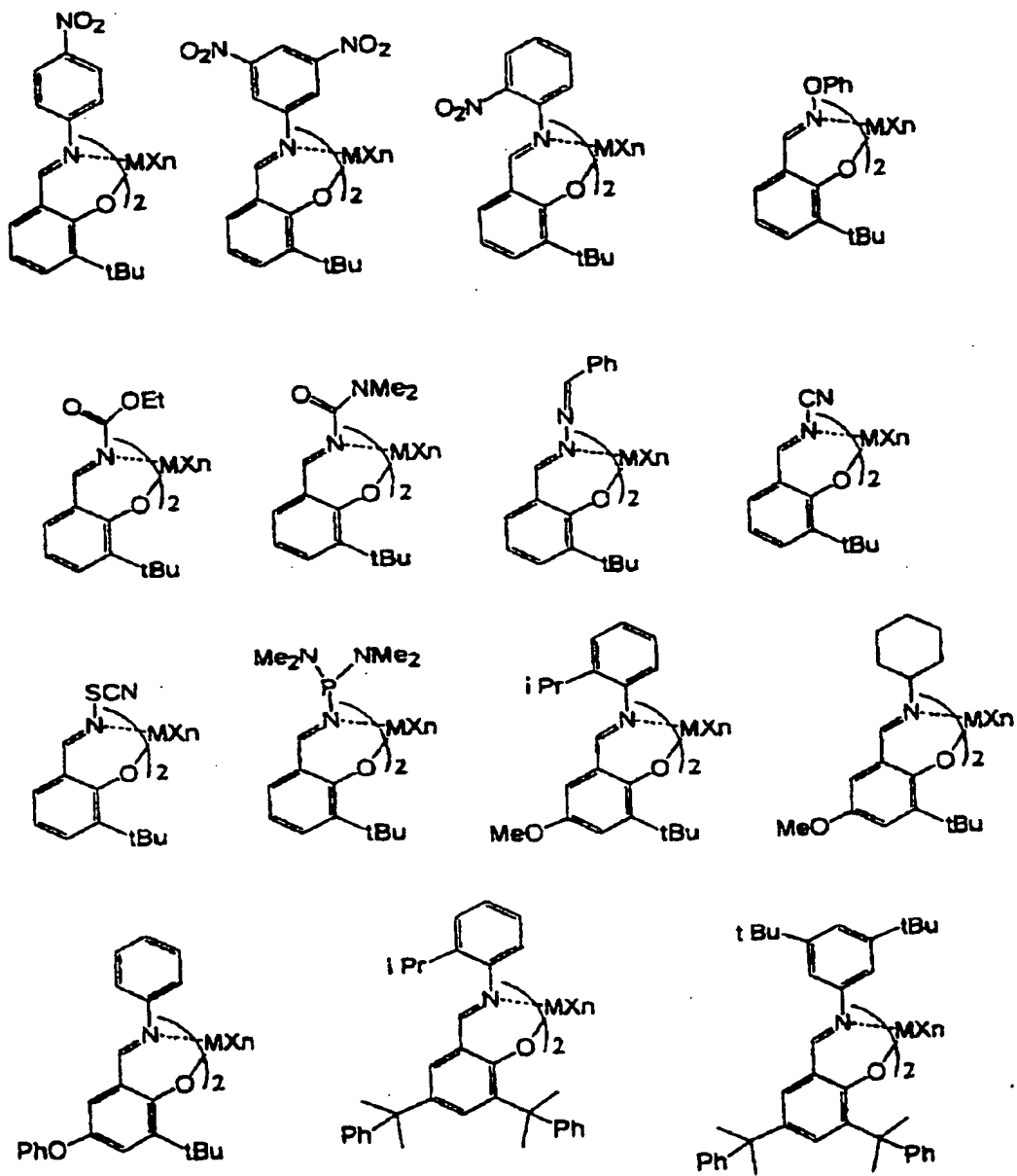


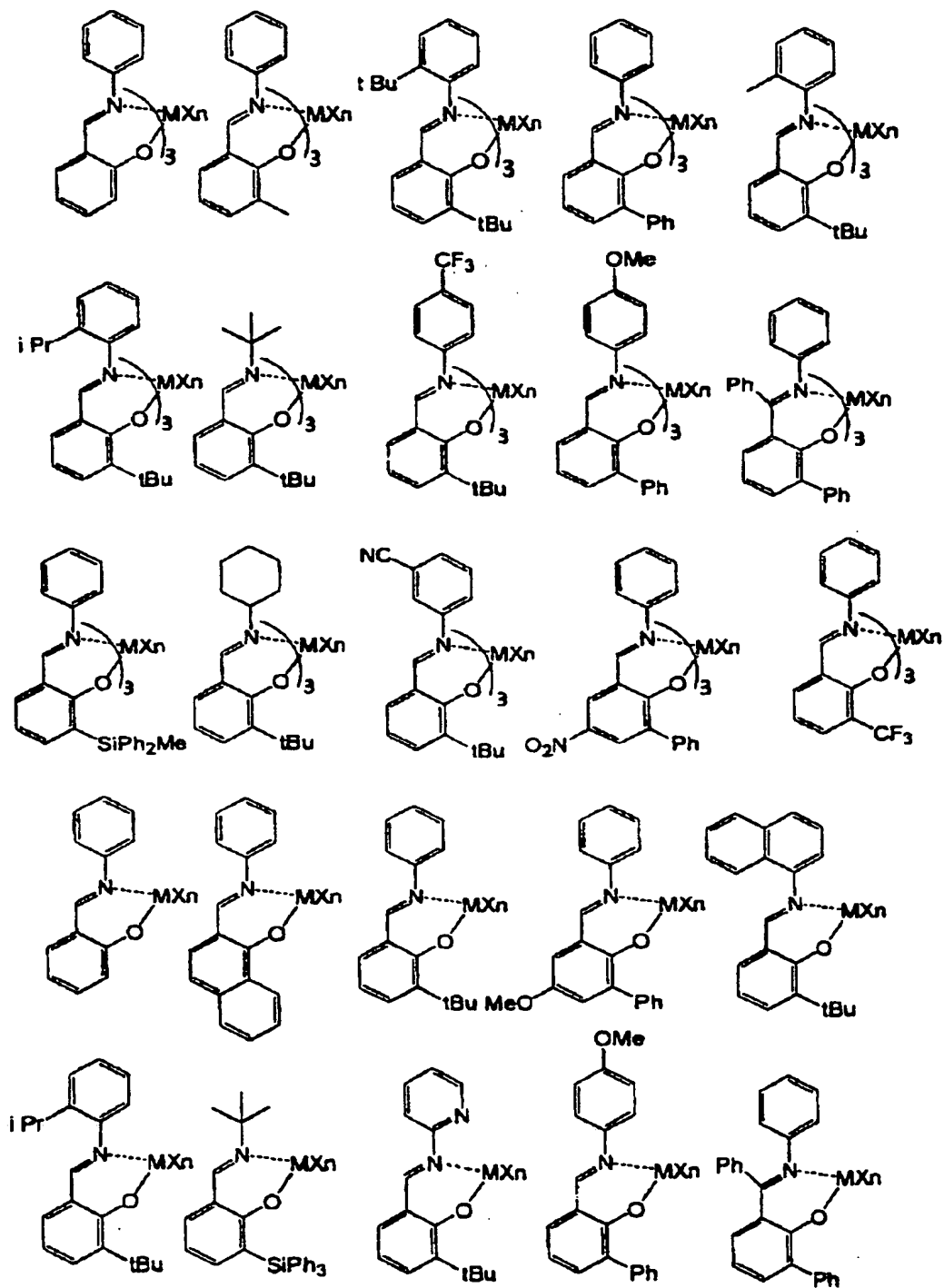


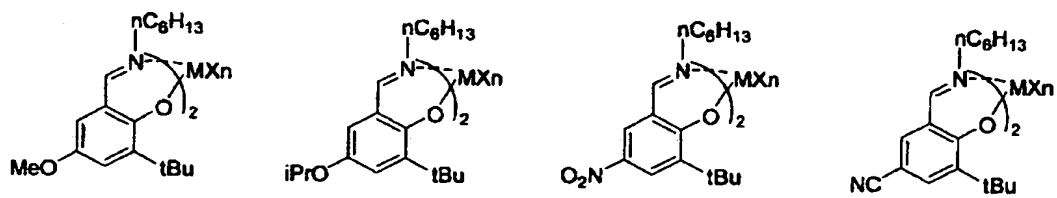
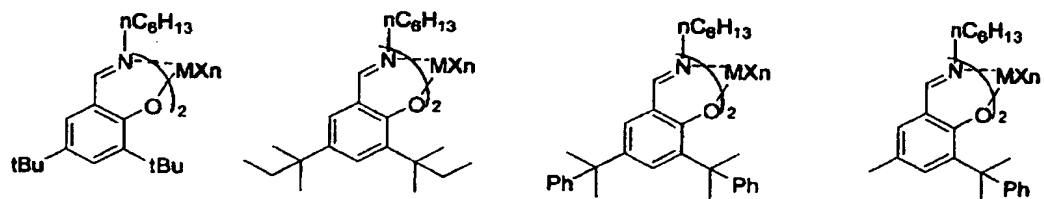
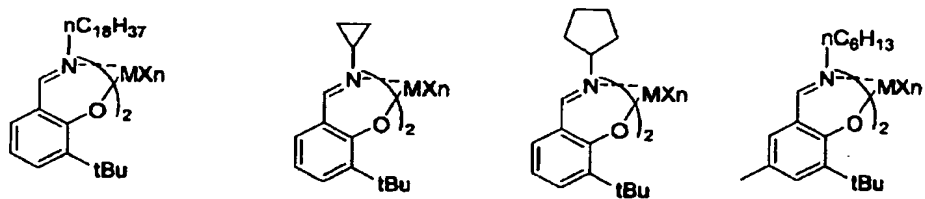
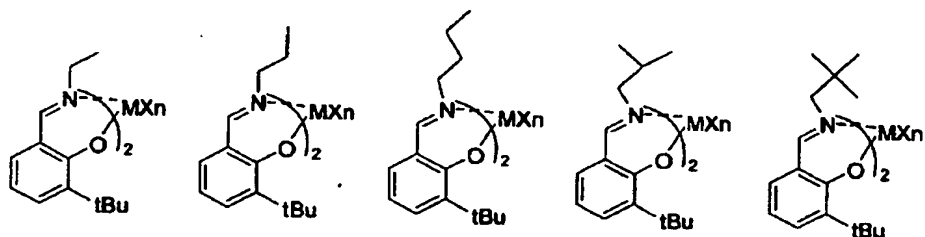






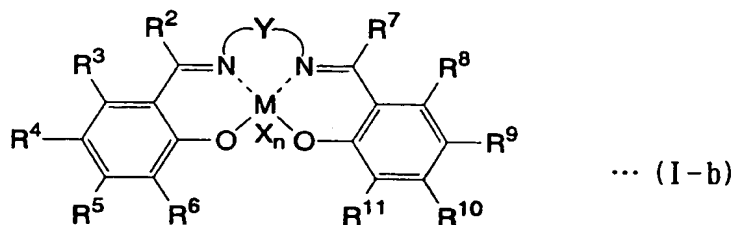






なお、上記例示中、Me はメチル基、Et はエチル基、iPr は i-プロピル基、tBu は tert-ブチル基、Ph はフェニル基を示す。

上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) において、m が 2 であり、2 個の R¹ が連結されている化合物は、下記一般式 (I-b) で表される。



式中、M は周期表第 3 ~ 11 族の遷移金属原子を示し、具体的には上記一般式 (I) 中の M と同様の遷移金属原子を示す。

R² ~ R¹¹ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。R² ~ R¹¹ が示す基として具体的には、上記一般式 (I) 中の R¹ ~ R⁶ と同じ原子および基が挙げられる。

一般式 (I-b) において、R⁶ または R¹¹ の少なくとも一方、特に両方が、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であることが好ましい。

n は、M の価数を満たす数であり、具体的には上記一般式 (I) 中の n と同様である。

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオ
ウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン
5 含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、
ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。具体的には、一般式
(I) 中の X と同様の原子または基が挙げられる。

n が 2 以上の場合は、X で示される複数の基は互いに同一でも異
なっているとしてもよく、X で示される 2 個以上の基は互いに結合して環
10 を形成してもよい。2 個以上の X が互いに連結して形成する環は、
芳香族環であっても、脂肪族環であってもよい。

X としては、特に、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ~ 20 の炭化
水素基またはスルホネート基が好ましい。

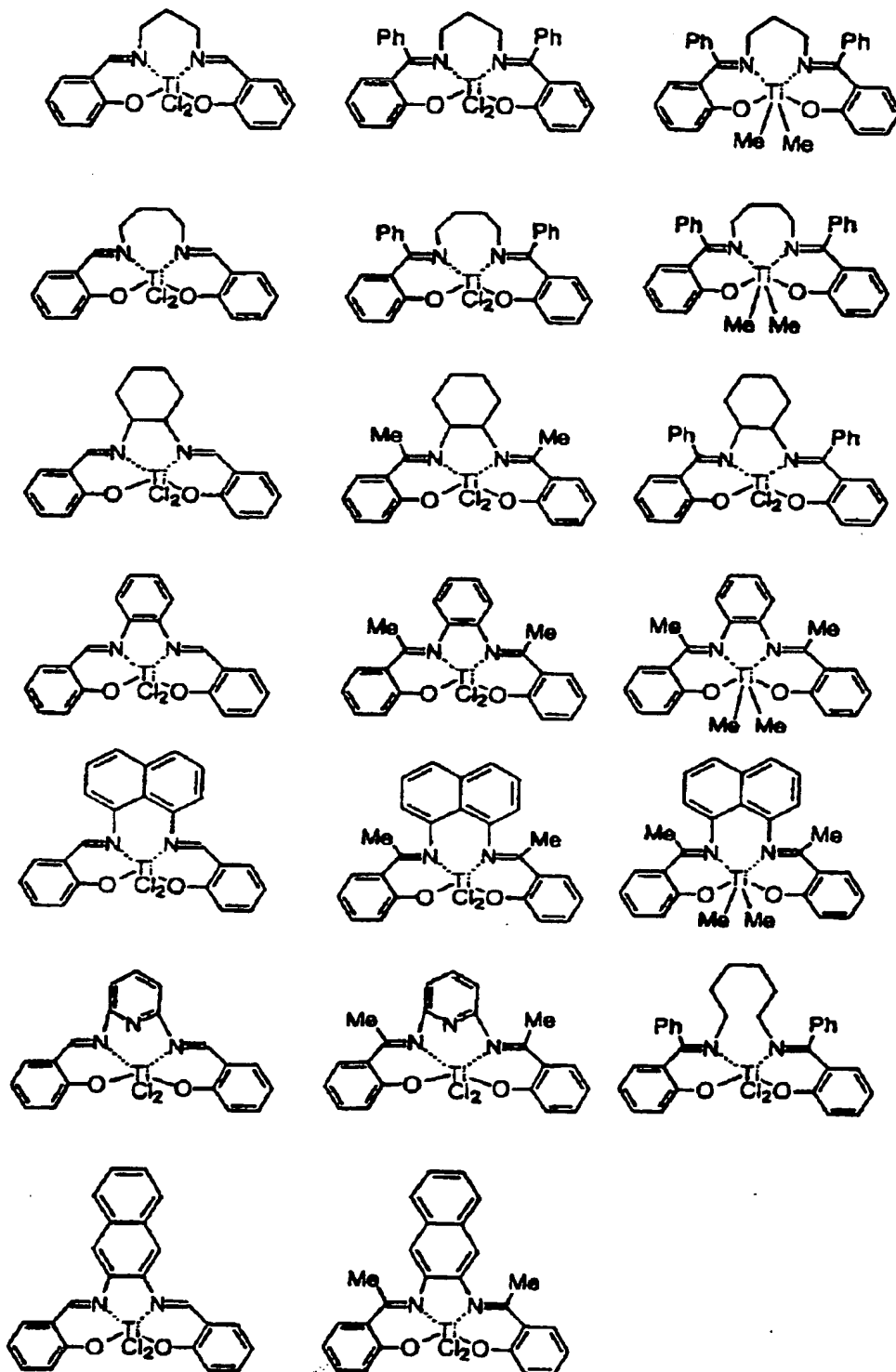
Y は、酸素、イオウ、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ
15 およびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の原子または
これらの原子を含む 2 価の結合基を示す。

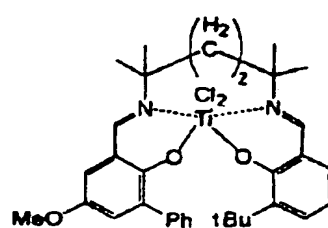
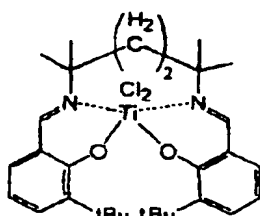
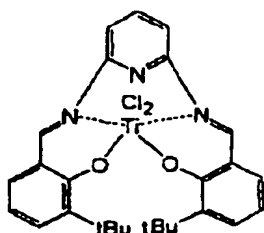
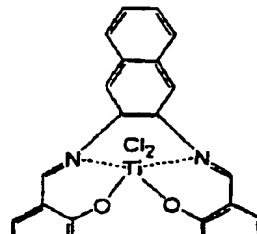
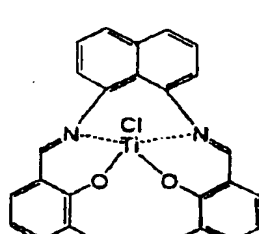
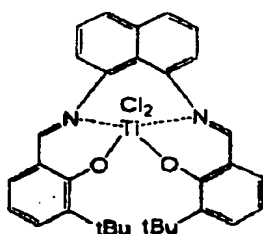
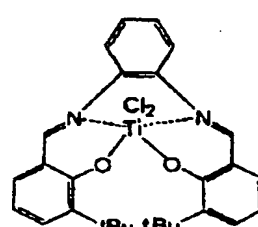
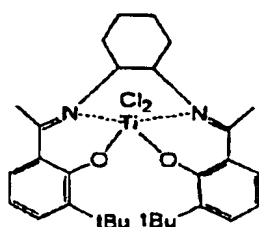
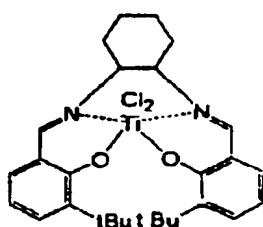
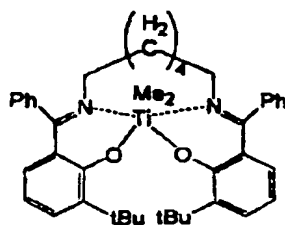
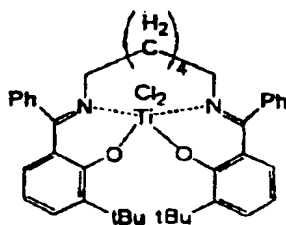
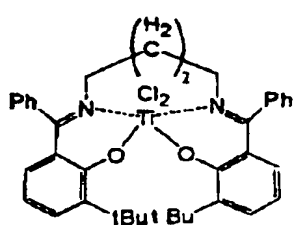
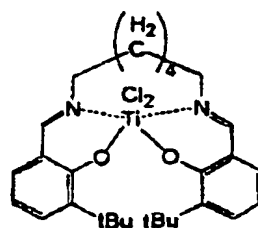
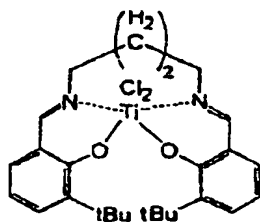
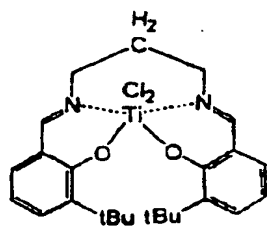
これらの結合基 Y は置換基を有していてもよく、主鎖が好ましく
は原子 3 個以上、より好ましくは 4 個以上 20 個以下、特に好まし
くは 4 個以上 10 個以下で構成された構造を有する。

20 Y として具体的には、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ などのカルコゲ
ン原子； $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)-$ など
の窒素含有基またはリン含有基； $-SiH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ な
どのケイ素含有基； $-SnH_2-$ 、 $-Sn(CH_3)_2-$ などのスズ含有
基； $-BH-$ 、 $-B(CH_3)-$ 、 $-BF-$ などのホウ素含有基などが

挙げられる。また、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ などの炭素原子数が3～20の飽和炭化水素基；シクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基などの環状飽和炭化水素基；これらの飽和炭化水素基の一部が1～10個の炭化水素基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン、酸素、イオウ、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、ホウ素などのヘテロ原子で置換された基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6～20の環状炭化水素の残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20の環状化合物の残基などの炭化水素基などが炭素含有基として挙げられる。

以下に、上記一般式(I-b)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。





なお、上記例示中、M e はメチル基を示し、P h はフェニル基を示す。

本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

(B-1) 有機金属化合物

エチレン・ α -オレフィン共重合体の製造に用いられる (B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第 1、2 族および第 12、13 族の有機金属化合物が用いられる。

10 (B-1a) 一般式 $R^a_m Al(O R^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示し、m は $0 < m \leq 3$ 、n は $0 \leq n < 3$ 、p は $0 \leq p < 3$ 、q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

(B-1b) 一般式 $M^2 Al R^a_4$

(式中、 M^2 は Li、Na または K を示し、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。)

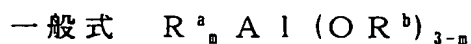
で表される周期表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

20 (B-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

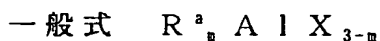
(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 M^3 は Mg、Zn または Cd である。)

で表される周期表第 2 族または第 12 族金属のジアルキル化合物。

前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。



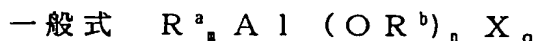
(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

(B-1a) に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニ

ウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n-アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec-ブチルアルミニウム、トリ tert-ブチルアルミニウム、トリ

- 5 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミニウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；
- 10

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

- 15 ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、x、y、z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

- 20 イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニ

ウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキプロトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{a}_{2.5} Al (OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリ

ドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的
5 にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

また (B-1a) に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して 2 以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げる
10 ことができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げる
ことができる。

前記 (B-1b) に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_4H_9)_4$ などを挙げる
ことができる。

またその他にも、(B-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、
15 エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウム
ブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウム
ブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウム
ブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウム
20 ブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、
ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチル
マグネシウムなどを使用することもできる。

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの

組合せなどを使用することもできる。

(B-1) 有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような (B-1) 有機金属化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) の製造に用いられる (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシ

ド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。
また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応
有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解また
5 はアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

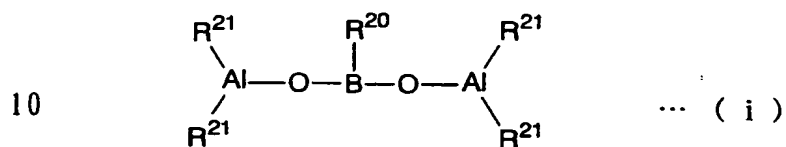
10 これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トル
15 エン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族
20 炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

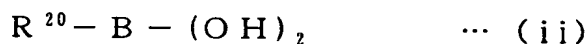
- 5 有機アルミニウムオキシ化合物の例としては、下記一般式(i)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。



式中、R²⁰は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

R²¹は、互いに同一でも異なってもよい水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

- 15 前記一般式(i)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(ii)



- (式中、R²⁰は上記と同じ基を示す。)で表されるアルキルボロン酸と、有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。
- 20

前記一般式(ii)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-

ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3, 5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3, 5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。

これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

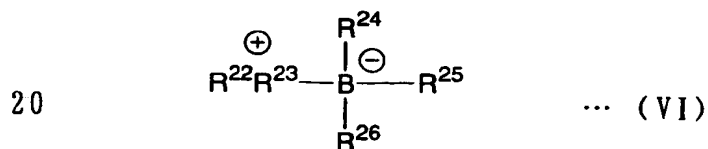
(B-3) 遷移金属イミン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

エチレン・ α -オレフィン共重合体(b)の製造に用いられる遷移金属イミン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)は、前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物である。従って、少なくとも前記遷移金属イミン化合物(A)と接触させてイオン対を形成するものは、この化合物に含まれる。

このような化合物としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、USP-5321106 号などに記載
 5 されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などが挙げられる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

具体的には、ルイス酸としては、 BR_3 (R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基
 10 またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、例えば、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロ
 15 ン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、例えば下記一般式 (VI) で表される化合物が挙げられる。



式中、 R^{22} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカ

チオンなどが挙げられる。

$R^{23} \sim R^{26}$ は、互いに同一でも異なってもよい有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの*N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

R^{22} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N、N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルールホスフォニウム塩なども挙げられる。

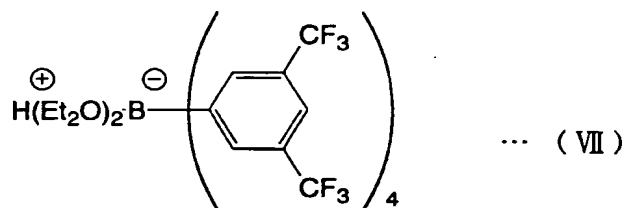
トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリ
5 エチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアン
モニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウ
ムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（p-
トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ
素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニ
10 ル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェ
ニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m, m-ジメチ
ルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-ト
リフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウ
ムテトラ（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-
15 ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素などが挙げられる。

N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN, N-ジ
メチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N, N-ジエチルアニ
リニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニ
リニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

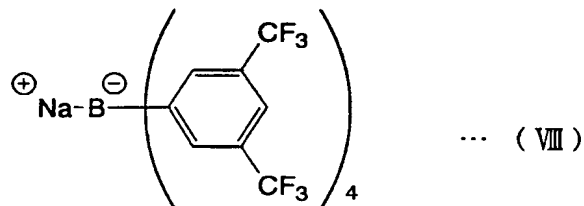
20 ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ（1-プロ
ピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジ
シクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げ
られる。

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラ

キス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニ
 ウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニ
 ウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカル
 ベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチ
 5 ルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式
 （VII）または（VIII）で表されるホウ素化合物なども挙げられる。



（式中、Etはエチル基を示す。）



ボラン化合物として具体的には、例えば

デカボラン（14）；

ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔ト
 リ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチ
 20 ル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）ア
 ンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウ
 ム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウ
 ム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカ

ボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (Ⅲ) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

カルボラン化合物として具体的には、例えば

- 5 4-カルバノナボラン (1 4)、1, 3-ジカルバノナボラン (1 3)、
6, 9-ジカルバデカボラン (1 4)、ドデカハイドライド-1-フェニル
-1, 3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカル
バノナボラン、ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカル
10 バノナボラン、7, 8-ジカルバウンデカボラン (1 3)、2, 7-ジカル
バウンデカボラン (1 3)、ウンデカハイドライド-7, 8-ジメチル-
7, 8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2, 7-
-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カル
バデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバウンデカ
ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカボレート、
15 トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-トリメチルシリル-1-カルバデカ
ボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ブロモ-1-カルバドデカボ
レート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (1
4)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (1 2)、
トリ (n-ブチル) アンモニウム 7-カルバウンデカボレート (1 3)、
20 トリ (n-ブチル) アンモニウム 7, 8-ジカルバウンデカボレート (1
2)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2, 9-ジカルバウンデカボレー
ト (1 2)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ドデカハイドライド-8
-メチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモ
ニウム ウンデカハイドライド-8-エチル-7, 9-ジカルバウンデカボレ

ート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7, 9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチル
5 シリル-7, 8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4, 6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1, 3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート)
10 鉄酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル)
15 アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (Ⅲ)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブromoオクタハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (Ⅲ)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ク
20

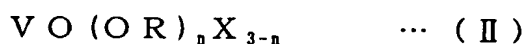
ロム酸塩(Ⅲ)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(Ⅳ)、
ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライ
ド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(Ⅲ)、ビス〔トリ(n
5 -ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウ
ンデカボレート)ニッケル酸塩(Ⅳ)などの金属カルボランアニオ
ンの塩などが挙げられる。

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ
素およびスズから選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデ
ンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子とを
10 含んでいる。ヘテロポリ化合物として具体的には、リンバナジン酸、
ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニ
オブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブ
デン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、スズモリブデ
ン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、スズタング
15 ステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、
ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジ
ン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタン
グステン酸、リンモリブドニオブ酸などのヘテロポリ酸が挙げられ
20 る。また、ヘテロポリ化合物としては、これらヘテロポリ酸の塩、
例えばこれらのヘテロポリ酸と、リチウム、ナトリウム、カリウム、
ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、
ストロンチウム、バリウムなどの周期表第1族または第2族の金属
との塩、トリフェニルエチル塩などの有機塩などが挙げられる。

上記のような (B-3) イオン化イオン性化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

(C) バナジウム化合物

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) の製造に用いられるバナジウム化合物は、下記一般式 (II) で表される。



(式中、R は、直鎖状または分岐状のアルキル基などの脂肪族炭化水素残基を示し、X はハロゲン原子を示し、 $0 \leq n \leq 3$ である。)

該バナジウム化合物として具体的には、 VOCl_3 、 VOBr_3 、
 10 $\text{VO}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 、
 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{VO}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VO}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{isoC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ 、
 15 $\text{VO}(\text{O}-\text{secC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ などおよびこれらの混合物などが挙げられる。

これらの中では、特に上記一般式 (II) 中の n が $0 \leq n \leq 2$ の範囲にあるものが好ましく、なかでも R が C_2H_5 であるバナジウム化合物を用いるのが好ましい。これらのバナジウム化合物は、 VOCl_3 とアルコールを反応させたり、あるいは VOCl_3 と $\text{VO}(\text{OR})_3$ を反応させることによって容易に製造することができる。

(D) 有機アルミニウム化合物

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (c) の製造に用いられる有機アルミニウム化合物としては、上述した (B-1a) 一般式 R^3_nAl

(OR^b)_p H_p X_qで表される有機アルミニウム化合物と同様のものが挙げられる。

(E) メタロセン化合物

エチレン・α-オレフィン共重合体(c)の製造に用いられるシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族のメタロセン化合物は、下記一般式(Ⅲ)で示される。



式中、M^Iは周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

xは遷移金属原子M^Iの原子価を満たす数を示し、遷移金属原子M^Iに配位する配位子Lの個数を示す。

Lは遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子である。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基；メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピル

シクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチル
ブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基
などのアルキル置換シクロペンタジエニル基；インデニル基；4, 5,
6, 7-テトラヒドロインデニル基；フルオレニル基などが挙げられる。

- 5 これらの基は、炭素原子数が1～20の（ハロゲン化）炭化水素基、
酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置
換されているともよい。

- 上記一般式（Ⅲ）で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格
を有する配位子を2個以上含む場合には、それらのうち2個のシク
10 ロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、（置換）アルキレン
基、（置換）シリレン基などの2価の結合基を介して結合されてい
てもよい。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lとして
は、具体的に下記のようなものが挙げられる。

- 15 炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シク
ロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基な
どが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチ
ル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのア
ルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダ
20 マンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘ
キセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニ
ルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチ
ルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェ
ニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フ

エナントリルなどのアリール基が挙げられる。

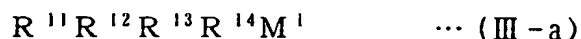
炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。

- 5 酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。
- 10 イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、およびメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、
- 15 ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。
- 20 ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリル

シリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

- 5 ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

このようなメタロセン化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(III-a)で示される。



- 10 式中、 M^1 は、前記と同様の周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

- R^{11} は、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）を示し、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）、炭素原子数が1～20の（ハロゲン化）炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。
- 15

- 上記一般式(III-a)で示されるメタロセン化合物のなかでは、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物、例えば R^{11} および R^{12} がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物が好ましく用いられる。また、 R^{11} および R^{12} がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である場合、 R^{13} および R^{14} はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキ
- 20

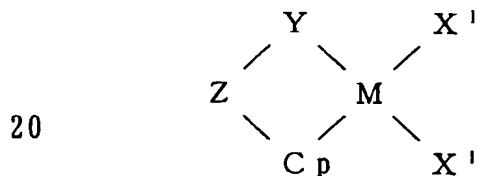
シ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

以下に、前記一般式（Ⅲ）で表され、 M^I がジルコニウムであるメタロセン化合物について具体的な化合物を例示する。

- 5 ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドなど。
- 10

また上記のようなジルコニウム化合物中のジルコニウムをチタンまたはハフニウムに代えた化合物も挙げられる。

- また、（E）メタロセン化合物として下記式（Ⅳ）で表される化合物を用いることもできる。
- 15



- 式中、 M^I は周期表第 4 族の遷移金属原子を示し、具体的にはジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。
- 25

X^I は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、20 個以下の炭素原子を含有する炭化水素基、20 個以下

のケイ素原子を含有するシリル基または20個以下のゲルマニウム原子を含有するゲルミル基である。

C p は、M¹ にπ結合している置換シクロペンタジエニル基またはその誘導体を示す。

- 5 Z は、酸素原子、イオウ原子、ホウ素原子または周期表第14族の元素を含む配位子を示し、例えば $-\text{Si}(\text{R}^{15})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^{15})_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{15})_2\text{Si}(\text{R}^{15})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^{15})_2\text{C}(\text{R}^{15})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^{15})_2\text{C}(\text{R}^{15})_2\text{C}(\text{R}^{15})_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^{15})=\text{C}(\text{R}^{15})-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^{15})_2\text{Si}(\text{R}^{15})_2-$ 、 $-\text{Ge}(\text{R}^{15})_2-$ などである。

- 10 Y は、窒素原子、リン原子、酸素原子またはイオウ原子を含む配位子を示し、例えば $-\text{N}(\text{R}^{16})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{P}(\text{R}^{16})-$ などである。

また Z と Y とで縮合環を形成してもよい。

- 上記 R¹⁵ は、水素原子、20個までの非水素原子をもつアルキル基、20個までの非水素原子をもつアリール基、20個までの非水素原子をもつシリル基、20個までの非水素原子をもつハロゲン化アルキル基、20個までの非水素原子をもつハロゲン化アリール基およびこれらの組合せから選ばれた基である。R¹⁶ は、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基もしくは炭素原子数7～10のアラルキル基であるか、または1個もしくはそれ以上の R¹⁵ と30個までの非水素原子の縮合環系を形成している。
- 15
- 20

以下に上記一般式(IV)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を示す。

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-メチレンチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(tert-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジクロリド、(ベンジルアミド) ジメチル- (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなど。

- 15 上記エチレン・ α -オレフィン共重合体(c)の製造に用いられる(B-1)有機金属化合物としては、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体(b)の製造に用いられる(B-1)有機金属化合物と同様のものが挙げられる。

- 20 上記エチレン・ α -オレフィン共重合体(c)の製造に用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物としては、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体(b)の製造に用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物と同様のものが挙げられる。

上記エチレン・ α -オレフィン共重合体(c)の製造に用いられる(B-3)メタロセン化合物(E)と反応してイオン対を形成する化合物

としては、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) の製造に用いられる (B-3) 遷移金属イミン化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物と同様のものが挙げられる。

- 次に、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) およびエチレン・
5 α -オレフィン共重合体 (c) の製造方法について説明する。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (b) を製造する際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、例えば以下のような方法が例示される。

- (1) 成分 (A) と、(B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオ
10 キシ化合物および (B-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも 1 種の成分 (B) (以下単に「成分 (B)」という。) とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分 (A) と、成分 (B-1) を予め接触させた触媒成分と、成分 (B-3) を任意の順序で重合器に添加する方法。

- 15 (3) 成分 (A) と、成分 (B-1) を予め接触させた触媒成分と、成分 (B-1) 及び成分 (B-3) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成分 (B-1) は、同一でも異なってもよい。

- (4) 成分 (A) と成分 (B-1) と成分 (B-3) とを予め接触させた触媒成分と、成分 (B-1) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成
20 分 (B-1) は、同一でも異なってもよい。

(5) 成分 (A) と成分 (B-2) とを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分 (A) と成分 (B-2) を予め接触させた触媒成分、および成分 (B-1) 又は (B-2) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合、成

分 (B-2) は、同一でも異なってもよい。

この中で特に (2)、(3)、(4) の方法が好ましい。

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

- 5 液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。
- 10

- 上記のような遷移金属イミン触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分 (A) は、重合容積 1 リットル当たり通常 10^{-12} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ~ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。
- 15

- 成分 (B-1) は、成分 (B-1) と、成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-1)/M]$ が、通常 $0.01 \sim 100000$ 、好ましくは $0.05 \sim 50000$ となるような量で用いられる。成分 (B-2) は、成分 (B-2) 中のアルミニウム原子と、成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常 $10 \sim 500000$ 、好ましくは $20 \sim 100000$ となるような量で用いられる。成分 (B-3) は、成分 (B-3) と、成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常 $1 \sim 20$ 、好ましくは $1 \sim 10$ 、より好ま
- 20

しくは1～5となるような量で用いられる。

また、このような遷移金属イミン触媒を用いた共重合温度は、通常 $-50 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 ~ 50
5 kg/cm^2 の条件下であり、共重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに共重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体(b)の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによ
10 って調節することができる。さらに、使用する成分(B)の違いにより調節することもできる。

触媒としてバナジウム系触媒を用いてエチレン・ α -オレフィン共重合体(c)を製造する場合には、重合系内のバナジウム化合物(C)の濃度は、重合容積1リットル当たり、通常 $0.01 \sim 5$ ミリモル、
15 好ましくは $0.05 \sim 3$ ミリモルとなる量で用いられる。バナジウム化合物(C)は、重合系内に存在するバナジウム化合物(C)の濃度の10倍以下、好ましくは1～7倍、さらに好ましくは1～5倍の濃度で供給されることが望ましい。また有機アルミニウム化合物(D)は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子
20 のモル比(A1/V)で、2以上、好ましくは2～50、さらに好ましくは3～20となる量で用いられる。

バナジウム化合物(C)および有機アルミニウム化合物(D)は、通常炭化水素溶媒、液状のエチレン、液状の α -オレフィンで希釈されて供給される。この際、バナジウム化合物(C)は上記濃度に希釈

されることが望ましいが、有機アルミニウム化合物（D）は重合系内における濃度の例えば50倍以下の任意の濃度に調整して重合系内に供給されることが望ましい、

また、このようなバナジウム触媒を用いた共重合温度は、通常－50～＋200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100 kg/cm²、好ましくは常圧～50 kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

10 得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体（c）の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

本発明に係るエチレン系共重合体（a）は、上記遷移金属イミン触媒と、上記バナジウム触媒または上記メタロセン触媒との存在下に、エチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンとを共重合することにより製造することもできる。

上記遷移金属イミン触媒と上記バナジウム触媒とを用いてエチレン系共重合体（a）を製造する場合、共重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

20 液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、エチレン・ α -オレフィン共重合体（b）の製造に用いられる不活性炭化水素媒体と同様のものが挙げられる。

遷移金属イミン触媒とバナジウム触媒とを用いて、エチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンとの共重合を行うに際して、成

分 (A) は通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられ、成分 (C) は、反応容積 1 リットル当り、通常 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ モルとなるような量で用いられる。また、成分 (A) は、成分 (A) と成分 (C) 5 とのモル比 $[(A) / (C)]$ が、通常 $0.0001 \sim 200$ 、好ましくは $0.001 \sim 100$ となるような量で用いられる。

成分 (B-1) は、成分 (B-1) と、成分 (A) および成分 (C) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-1) / M]$ が、通常 $0.01 \sim 100000$ 、好ましくは $0.05 \sim 50000$ となるような量で用いられる。成分 (B-2) は、成分 (B-2) 中のアルミニウム原子と、成分 10 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-2) / M]$ が、通常 $10 \sim 500000$ 、好ましくは $20 \sim 100000$ となるような量で用いられる。成分 (B-3) は、成分 (B-3) と、成分 (A) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(B-3) / M]$ が、通常 $1 \sim 20$ 、好ましくは $1 \sim 10$ 、より好ましくは $1 \sim 5$ となるような量で用いられる。 15

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれる。

また、このような遷移金属イミン触媒とバナジウム触媒とを用いた共重合温度は、通常 $-50 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分 20 式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

得られるエチレン系共重合体 (a) の分子量は、重合系に水素を

存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分（B）の量により調節することもできる。

上位遷移金属イミン触媒と上記メタロセン触媒を用いてエチレン系共重合体（a）を製造する場合、共重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、エチレン・ α -オレフィン共重合体（b）の製造に用いられる不活性化炭化水素媒体と同様のものが挙げられる。

10 遷移金属イミン触媒とメタロセン触媒を用いて、エチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンとの共重合を行うに際して、成分（A）は通常 10^{-12} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ～ 10^{-3} モルになるような量で用いられ、成分（E）は、反応容積1リットル当たり、通常 10^{-8} ～ 10^{-3} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-4} モルになる
15 ような量で用いられる。また、成分（A）は、成分（A）と成分（E）とのモル比〔（A）／（E）〕が、通常0.0001～200、好ましくは0.001～100となるような量で用いられる。

成分（B-1）は、成分（B-1）と、成分（A）および成分（E）中の全遷移金属原子（M）とのモル比〔（B-1）／M〕が、通常0.01～1
20 00000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられる。成分（B-2）は、成分（B-2）中のアルミニウム原子と、成分（A）および成分（E）中の遷移金属原子（M）とのモル比〔（B-2）／M〕が、通常10～500000、好ましくは20～100000となるような量で用いられる。成分（B-3）は、成分（B-3）と、成分

(A) および成分 (E) 中の遷移金属原子 (M) とのモル比 [(B-3) / M] が、通常 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 1 ~ 5 となるような量で用いられる。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれる。

- 5 また、このような遷移金属イミン触媒とメタロセン触媒とを用いた共重合温度は、通常 -50 ~ +200℃、好ましくは 0 ~ 170℃ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 ~ 100 kg / cm²、好ましくは常圧 ~ 50 kg / cm² の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。
- 10 さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

- 得られるエチレン系共重合体 (a) の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分 (B) の違いにより調節する
- 15 こともできる。

次に、本発明に係るプロピレン系重合体組成物について説明する。

- 本発明のプロピレン系重合体組成物は、エチレン系共重合体 (a) とポリプロピレン (d) とを含み、エチレン系共重合体 (a) とポリプロピレン (d) との重量比 (d) / (a) が 60 / 40 ~ 99 / 1、好ましくは 70 / 30 ~ 99 / 1、より好ましくは 70 / 30 ~ 95 / 5、さらに好ましくは 70 / 30 ~ 90 / 10 の割合である。
- 20 ある。

ここで、ポリプロピレン (d) として用いられるポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレンであってもよく、プロピレンと、エ

チレン、炭素原子数 4 ~ 20 の α -オレフィンなどとの共重合体であってもよい。またこの共重合体は、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。またポリプロピレンは、アイソタクティックポリプロピレンであってもシンジオタクティックポリプロピレンであってもよい。

ポリプロピレン (d) は、結晶化度が 10 % 以上、好ましくは 20 % 以上であることが好ましい。結晶化度は、例えば X 線回折法により測定することができる。

ポリプロピレン樹脂 (d) とエチレン系共重合体 (a) とをブレンドしてプロピレン系重合体組成物を製造する方法としては、製造工程におけるインラインブレンドや後ブレンドが挙げられる。

ポリプロピレン樹脂 (d) とエチレン系共重合体 (a) とをブレンドする方法としてより具体的には、例えば

(1) ポリプロピレン樹脂 (d)、エチレン系共重合体 (a)、および所望により添加される他の成分を、押出機、ニーダーなどを用いて機械的にブレンドする方法

(2) ポリプロピレン樹脂 (d)、エチレン系共重合体 (a)、および所望により添加される他の成分を適当な良溶媒 (例えば; ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素溶媒) に溶解し、次いで溶媒を除去する方法

(3) ポリプロピレン樹脂 (d)、エチレン系共重合体 (a)、および所望により添加される他の成分を適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次いで溶媒を除去する方法

(4) 上記(1)～(3)の方法を組み合わせて行う方法
などが挙げられる。

本発明に係るプロピレン系重合体組成物は、硬度および衝撃強度にバランス良く優れている。

5 次に、本発明に係るエチレン系共重合体(a)およびプロピレン系重合体組成物の用途について説明する。

本発明に係るエチレン系共重合体(a)およびプロピレン系重合体組成物は、例えば発泡成形体、フィルム成形体などに用いられる。

10 発泡成形体は、エチレン系共重合体(a)またはプロピレン系重合体組成物を、発泡倍率1.2倍～50倍に発泡して得られるものである。エチレン系共重合体(a)またはを含む組成物は、高発泡倍率化が可能であり、しかも得られた発泡成形体は、引裂強度が高い。

15 発泡成形に用いられる発泡剤としては、アゾ系の発泡剤などの化学発泡剤や二酸化炭素、水蒸気、ブテンガスなどの気体がいられる。また、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて発泡助剤を用いることができる。

20 発泡成形の方法としては、押出機を用い、エチレン系共重合体(a)またはプロピレン系重合体組成物と、発泡剤とを混練と同時に発泡させる連続押出し発泡や、エチレン系共重合体(a)またはプロピレン系重合体組成物と、発泡剤とを混練後に熱オープン中で発泡させる方法や、プレスを用いて型発泡させる方法などが挙げられる。

本発明の発泡成形体では目的に応じて、独立泡のスポンジと連続泡のスポンジのものが製造される。また、本発明の目的を損なわない範囲で、架橋剤や低密度ポリエチレン(LDPE)を配合して用

いても良い。

フィルム成形体は、エチレン系共重合体（a）またはプロピレン系重合体組成物をフィルム成形してなるものである。

5 フィルム成形法としては、インフレーション成形法、Tダイ成形法等が挙げられるが、インフレーション成形法が、フィルムの縦横の物性バランスが取れることと、コストの点で好ましい。また、インフレーション成形を行った場合、バブル安定性に優れるという効果もある。

衝撃強度の高いフィルムが得られる。

10 さらに、本発明に係るエチレン系共重合体またはプロピレン系重合体組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤、過酸化物な
15 どの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤、加工助剤、耐候安定剤、ブルーミング防止剤などの添加剤のほか、必要により他のポリオレフィン系重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのホモポリマー、他の α -オレフィン共重合体等を添加してもよい。これら
20 任意の添加剤や他のポリオレフィン系重合体は、2種以上組み合わせ用いてもよい。

発明の効果

本発明のエチレン系共重合体および該共重合体（a）を含む組成物は、長鎖分岐が少なく、かつ低せん断速度領域における粘度が高

いたため、発泡成形体としてスポンジ用途に使用すれば、発泡倍率を高くすることができ、しかも引き裂き強度の強いスポンジが得られる。また、フィルム成形体としてフィルム用途に使用すれば、成形性に優れ、衝撃強度の高いフィルムが得られる。またポリプロピレン等の樹脂の改質剤に使用すれば、硬度および衝撃強度にバランス良く優れた樹脂組成物が得られる。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、本実施例において、極限粘度 ($[\eta]$) は、135℃、デカリン中で測定した。分子量分布 (M_w/M_n) は、o-ジクロルベンゼンを溶媒として、140℃においてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定して求めた。

また熔融粘弾性はレオメトリックス社製のRDS-IIを用いて測定した。サンプルは、厚さ2mmのシートから25mmφの円盤を打ち抜いたものを用いた。

シフトファクターの活性化エネルギーは、150℃、170℃、190℃、210℃、230℃における貯蔵弾性率 (G') の周波数依存性を測定し、このデータをシフトさせることにより求めた。

具体的には、以下のようにしてシフトファクターの活性化エネルギー (E_a) を測定する。

レオメトリックス社製レオメーターRDS-IIを用い、貯蔵弾性率 (G' (dyne/cm²)) の角速度 (ω (rad/秒)) 分散を測定した。

サンプルホルダーは25 mm ϕ の平行プレートを用い、サンプル厚みは約2 mmとした。測定温度は150℃, 170℃, 190℃, 210℃, 230℃とし、各温度で $0.04 \leq \omega \leq 400$ の範囲でG'を測定した。歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーにならないよう、2～25%の範囲で適宜選択した。測定後に190℃を基準温度として5つの温度条件のフローカーブを重ね合わせ、シフトファクターのアレニウス型プロットからE_aを求めた。計算は、RDS-IIに付属の解析用ソフトウェアRHIO Sを用いて行った。

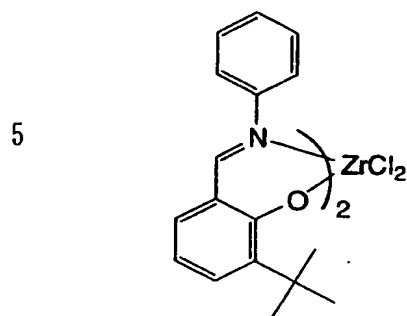
10 重合例 1

十分に窒素置換したステンレススチール製2リットルオートクレーブに、室温でヘプタン850 mlを装入し、60℃まで昇温した。続いて60℃に保ったまま圧力が6.0 kg/cm² Gになるまでプロピレンを装入し、さらに全圧が8 kg/cm² Gになるまでエチレンで加圧した。その後、トリイソブチルアルミニウム0.2 mmolと、あらかじめ混合しておいたトリイソブチルアルミニウムを0.05 mmol、下記式の化合物1を0.0025 mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを0.005 mmolを含む溶液を加え、温度を60℃に保ったまま重合を開始した。5分後メタノールを加えて重合を停止した。得られたポリマー溶液をアセトン2リットルと混合してポリマーを析出させ、溶媒と分離した後、130℃にて10時間減圧乾燥した。

得られたエチレン・プロピレン共重合体は4.24 gであり、エチレン単位含量は79.1モル%、極限粘度は14.5 dl/g、M_w

／Mnは2.4であった。

結果を表1に示す。



重合例 2

- 10 十分に窒素置換したステンレススチール製2リットルオートクレープに、室温でヘプタンを600ml、1-ブテンを400ml挿入して60℃まで昇温した。続いてエチレンで全圧が8kg/cm²Gになるように加圧した。その後、トリイソブチルアルミニウムを0.2mmolと、あらかじめ混合しておいたトリイソブチルアルミニウムを0.05mmol、上記式の化合物1を0.0025mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを0.005mmol含む溶液を加え、温度を60℃に保ったまま重合を開始した。5分後メタノールを加えて重合を停止した。
- 15 得られたポリマー溶液をアセトン2リットルと混合してポリマーを析出させ、溶媒と分離した後、130℃にて10時間減圧乾燥した。
- 20

得られたエチレン・1-ブテン共重合体は、4.89gであり、エチレン単位含量は89.1モル%、極限粘度は14.2dl/g、Mw／Mnは2.4であった。

結果を表1に示す。

表 1

	重合例 1	重合例 2
共重合体 No.	①	②
モノマー種	プロピレン	1-ブテン
ポリマー性状		
エチレン含量 (mol%)	79.1	89.1
Mw/Mn	2.4	2.4
極限粘度 (dl/g)	14.5	14.2

重合例 3

- 10 十分に窒素置換した容量 2 リットルの攪拌翼付連続重合反応器に、
脱水精製したヘキサン 1 リットルを張り、 8.0 mmol/l / リットル
に調整したエチルアルミニウムセスキクロリド ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$) のヘキサン溶液を 500 ml/h の流量で連続的に 1 時間供
給した後、更に触媒として 0.8 mmol/l / リットルに調整した VO
15 (OC_2H_5) Cl_2 のヘキサン溶液を 500 ml/h の流量で、ヘキサ
ンを 500 ml/h の流量で連続的に供給した。一方重合器上部か
ら、重合器内の重合液が常に 1 リットルになるように重合液を連続
的に抜き出した。次にバブリング管を用いてエチレンを 240 リッ
トル / h の流量で、プロピレンを 60 リットル/h の流量で、水素
20 を 5 リットル/h の流量で反応器に供給した。共重合反応は、重合
器外部に取り付けられたジャケットに冷媒を循環させることにより
 35°C で行った。上記条件で反応を行うと、エチレン・プロピレン
共重合体を含む重合溶液が得られた。得られた重合溶液は、塩酸で
脱灰した後に大量のメタノールに投入してエチレン・プロピレン共

重合体を析出させた後、130℃で24時間減圧乾燥を行った。

得られたポリマーの性状を表2に示す。

重合例4～6

エチレン、プロピレンおよび水素のフィード量、モノマー種を
表2のように変えた以外は重合例3と同様に行った。ポリマー性
状を表2に示す。

表 2

	重合例3	重合例4	重合例5	重合例6
共重合体No.	③	④	⑤	⑥
モノマー種	プロピレン	プロピレン	1-ブテン	1-ブテン
フィードガス流量				
エチレン (ℓ/h)	240	240	240	240
プロピレン (ℓ/h)	60	60	—	—
1-ブテン (ℓ/h)	—	—	70	70
水素 (ℓ/h)	5	7	3	4
ポリマー性状				
エチレン含量 (wt%)	82.1	82.3	89.8	89.7
Mw/Mn	2.0	2.0	2.1	2.1
[η] (dl/g)	2.1	1.6	2.2	1.6

実施例1

重合例1で得られたエチレン・プロピレン共重合体①0.5gと、
重合例4で得られたエチレン・プロピレン共重合体④4.5gとを8
0℃に加熱した5リットルヘプタン中に溶かして攪拌して均一にし
た。その後エバポレーターを用いて溶媒を留去した。得られた組成

物を 190℃ でプレス成形して 2 mm のシートを作製し、各種測定を行った。結果を表 3 に示す。

実施例 2

重合例 2 で得られたエチレン・1-ブテン共重合体② 0.5 g と、重合例 6 で得られたエチレン・1-ブテン共重合体⑥ 4.5 g とを 80℃ に加熱した 5 リットルヘプタン中に溶かして均一に攪拌した。その後エバポレーターを用いて溶媒を留去した。得られた組成物を 190℃ でプレス成形して 2 mm のシートを作製し、各種測定を行った。結果を表 3 に示す。

比較例 1、2

重合例 3、5 の共重合体③、⑤をそれぞれ用いて評価を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2
組成 重量比	①／④ 10／90	③ 100	②／⑥ 10／90	⑤ 100
ポリマー性状				
Mz／Mw	20.5	1.8	19.7	1.9
Mw／Mn	3.8	2.0	3.5	2.1
[η] (dl/g)	2.1	2.1	2.2	2.2
$\eta_{0.01}^* / \eta_8^*$	9.1	1.7	8.7	1.9
$0.843 \times [\eta] + 1.0$	2.8	2.8	2.9	2.9
$-Ea \times 10^4$ (J/mol·K)	3.1	3.1	3.2	3.2
Tm (℃)	46	47	66	67

請 求 の 範 囲

1 .

エチレンと、炭素原子数が3～20の α -オレフィンとから得られ、下記(i)ないし(v)の要件を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体(a) ;

(i) エチレンから導かれる繰返し単位を40～99モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる繰返し単位を1～60モル%の割合で含有すること、

10 (ii) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したZ平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)との比(M_z/M_w)が10～30の範囲にあり、かつ該(M_z/M_w)と、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)とが下記関係を満たすこと、

15 $(M_z/M_w) > (M_w/M_n)$

(iii) 135℃デカリン中で測定した極限粘度が0.5～4 dl/gの範囲にあること、

(iv) 190℃で測定したせん断速度0.01 rad/secにおける溶融粘度($\eta'_{0.01}$)と、190℃で測定したせん断速度8 rad/secにおける溶融粘度(η'_8)の比($\eta'_{0.01}/\eta'_8$)と、極限粘度(η)とが次式①の関係を満たすこと、

$$(\eta'_{0.01}/\eta'_8) \geq 0.843 \times (\eta) + 1.0 \quad \dots \textcircled{1}$$

(v) 溶融粘弾性のシフトファクターの活性化エネルギー(E_a)の絶対値が $4 \times 10^4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 以下であること。

2.

エチレンから導かれる繰返し単位を40～99モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる繰返し単位を1～60モル%の割合で含有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した M_w/M_n の値が1.8～3.0の範囲にあり、極限粘度が10 dl/g以上であるエチレン・ α -オレフィン共重合体(b)と、

エチレンから導かれる繰返し単位を40～99モル%、炭素原子数が3～20の α -オレフィンから導かれる繰返し単位を1～60モル%の割合で含有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した M_w/M_n の値が1.5～3.0の範囲にあり、極限粘度が0.3～3 dl/gの範囲にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体(c)とからなり、

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(b)と前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(c)の重量比{(b)/(c)}が0.1/99.9～30/70の範囲にある請求の範囲第1項に記載のエチレン系共重合体(a)。

3.

上記エチレン・ α -オレフィン共重合体(b)が、

(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属イミン化合物と、

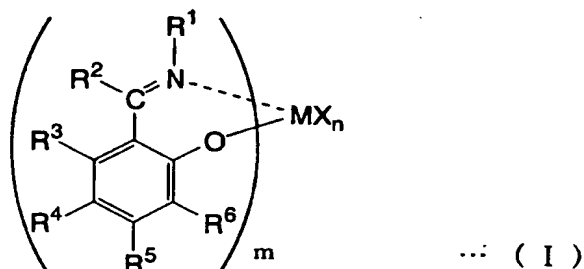
(B) (B-1)有機金属化合物、

(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3)遷移金属イミン化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と
 からなる遷移金属イミン触媒の存在下に、エチレンと、炭素原子数
 が3～20の α -オレフィンとを共重合させて得られたものである請
 求の範囲第2項に記載のエチレン系共重合体(a)；

5



10

(式中、Mは、周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、
 mは、1～6の整数を示し、

$R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハ
 ロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒
 15 素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有
 基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうちの
 2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2
 以上の場合には、いずれか一つの配位子に含まれる $R^1 \sim R^6$ のうち
 の1個の基と、他の配位子に含まれる $R^1 \sim R^6$ のうちの1個の基と
 20 が連結されていてもよく、各配位子間で R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同
 士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は互いに同一でも異なっても
 よく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオ

ウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また
5 X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

4.

請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のエチレン系共重合体(a)からなることを特徴とする樹脂改質剤。

5.

10 請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のエチレン系共重合体(a)を発泡倍率1.2～50倍に発泡させて得られることを特徴とする発泡成形体。

6.

15 請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のエチレン系共重合体(a)を成形して得られることを特徴とするフィルム成形体。

7.

20 下記触媒(1)と、下記触媒(2)または(3)との存在下にエチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンを共重合して請求項1に記載のエチレン系共重合体(a)を得ることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法；

(1) (A) 請求項3に記載の一般式(I)で表される遷移金属イミン化合物と、

(B) (B-1)有機金属化合物、

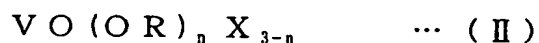
(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) 遷移金属イミン化合物 (A) と反応してイオン対
を形成する化合物

よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と

5 からなる遷移金属イミン触媒

(2) (C) 下記一般式 (II)



(式中、R は直鎖状または分岐状のアルキル基を示し、
X はハロゲンを示し、 $0 \leq n \leq 3$ である。) で表される
10 バナジウム化合物と、

(D) 有機アルミニウム化合物と

からなるバナジウム触媒

(3) (E) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期
表第 4 族のメタロセン化合物と、

15 (B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(B-3) メタロセン化合物 (E) と反応してイオン対を形
成する化合物

よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と

20 からなるメタロセン触媒。

8.

請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載のエチレン系
共重合体 (a) と、ポリプロピレン (d) とからなり、上記エチレ
ン系共重合体 (a) と、上記ポリプロピレン (d) との重量比 ((d)

／（a））が60／40～99／1であることを特徴とするプロピレン系重合体組成物。

9.

請求の範囲第8項に記載のプロピレン系重合体組成物を発泡倍率1.2～50倍に発泡させて得られることを特徴とする発泡成形体。

10.

請求の範囲第8項に記載のプロピレン系重合体組成物を成形して得られることを特徴とするフィルム成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L 23/08, C08L 23/16, C08L 23/10, C08F 210/16, C08F 4/60, C08F 4/64, C08F 4/68, C08J 9/04, C08J 5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F 4/60-4/70, C08L 23/00-23/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1994 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	EP, 874005, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 October, 1998 (28.10.98), Claims & JP, 11-315109, A	1-10
PA	JP, 10-316710, A (MITSUI CHEMICALS, LTD.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims (Family: none)	1-10
PA	EP, 924223, A2 (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 June, 1999 (23.06.99), Claim 12 (Family: none)	1-10
A	Macromolecules, Vol. 30, No. 2, (1997), T. Repo, et al., "Ethylenebis(salicylideneiminato) zirconium Dichloride: Crystal Structure and Use as a Heterogeneous Catalyst in the Polymerization of Ethylene", p.171-175	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 December, 1999 (01.12.99)

Date of mailing of the international search report

14 December, 1999 (14.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05734

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Organometallics, Vol. 14, No. 11, (1995), P. G. Cozzi, et al., "(Hydroxyphenyl)oxazoline: a Novel and Remarkably Facile Entry into the Area of Chiral Cationic Alkylzirconium Complexes Which Serve as Polymerization Catalysts", p.4994-4996	1-10
A	JP, 6-207060, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 26 July, 1994 (26.07.94), Claims & EP, 598626, A2 & US, 5663236, A	1-10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/05734

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08L 23/08, C08L 23/16, C08L 23/10, C08F 210/16, C08F 4/60, C08F 4/64, C08F 4/68, C08J 9/04, C08J 5/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F 4/60-4/70, C08L 23/00-23/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	EP, 874005, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 28. 10月. 1998 (28. 10. 98) 特許請求の範囲 & JP, 11-315109, A	1-10
PA	JP, 10-316710, A (三井化学株式会社) 2. 12月. 1998 (02. 12. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
PA	EP, 924223, A2 (Mitsui Chemicals, Inc.) 23. 6月. 1999 (23. 06. 99) 請求項12 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 12. 99

国際調査報告の発送日

14.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4 J 9640

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Macromolecules, Vol.30, No.2, (1997), T. Repo, et al "Ethylenebis(salicylideneiminato)zirconium Dichloride: Crystal Structure and Use as a Heterogeneous Catalyst in the Polymerization of Ethylene", p.171-175	1-10
A	Organometallics, Vol.14, No.11, (1995), P. G. Cozzi, et al "(Hydroxyphenyl)oxazoline: a Novel and Remarkably Facile Entry into the Area of Chiral Cationic Alkylzirconium Complexes Which Serve as Polymerization Catalysts", p.4994-4996	1-10
A	J P, 6-207060, A (三井石油化学工業株式会社) 26. 7月. 1994 (26. 07. 94) 特許請求の範囲 &EP, 598626, A2&US, 5663236, A	1-10